

## (12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局(43)国際公開日  
2004年1月15日 (15.01.2004)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2004/006351 A1

(51)国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 51/00, 29/786, 45/00, 27/10  
 (21)国際出願番号: PCT/JP2003/008599  
 (22)国際出願日: 2003年7月7日 (07.07.2003)  
 (25)国際出願の言語: 日本語  
 (26)国際公開の言語: 日本語  
 (30)優先権データ:  
 特願2002-196734 2002年7月5日 (05.07.2002) JP  
 特願2002-196728 2002年7月5日 (05.07.2002) JP  
 特願2002-267689 2002年9月13日 (13.09.2002) JP  
 特願2002-267688 2002年9月13日 (13.09.2002) JP  
 特願2002-271911 2002年9月18日 (18.09.2002) JP  
 特願2002-271912 2002年9月18日 (18.09.2002) JP  
 特願2002-271910 2002年9月18日 (18.09.2002) JP  
 特願2002-271909 2002年9月18日 (18.09.2002) JP  
 特願2002-322055 2002年11月6日 (06.11.2002) JP  
 特願2003-36684 2003年2月14日 (14.02.2003) JP  
 特願2003-36683 2003年2月14日 (14.02.2003) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 富士電機株式会社 (FUJI ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒210-0856 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 Kanagawa (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 川上 春雄

(KAWAKAMI,Harue) [JP/JP]; 〒210-0856 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 黒田 昌美 (KURODA,Masami) [JP/JP]; 〒210-0856 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 加藤 久人 (KATO,Hisato) [JP/JP]; 〒210-0856 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 関根 伸行 (SEKINE,Nobuyuki) [JP/JP]; 〒210-0856 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 山城 啓輔 (YAMASHIRO,Keisuke) [JP/JP]; 〒210-0856 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 岩本 卓治 (IWAMOTO,Takayuki) [JP/JP]; 〒210-0856 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 小谷 則子 (KOTANI,Noriko) [JP/JP]; 〒210-0856 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP).

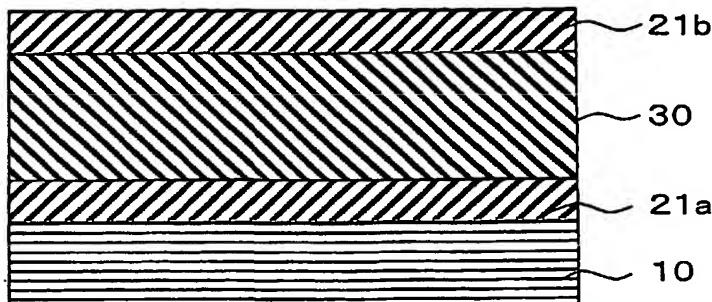
(74)代理人: 松井 茂 (MATSUI,Shigeru); 〒104-0061 東京都中央区銀座八丁目16番5号銀座森ビル2階 Tokyo (JP).

(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ,

(統葉有)

(54)Title: SWITCHING ELEMENT

(54)発明の名称: スイッチング素子



compound, a stilbene compound or a butadiene compound be used as the above compound.

(57)Abstract: A switching element that enables inhibiting fluctuation of material composition and attaining uniform bistability performance and is suitable for mass production. In particular, a switching element comprising an organic bistable material, which exhibits two stable resistance values against applied voltage, arranged between at least two electrodes, wherein the organic bistable material contains at least a compound having an electron donating functional group and an electron accepting functional group in each molecule. It is preferred that, for example, an aminoimidazole compound, a pyridone系化合物, a stilbene compound or a butadiene compound be used as the above compound.

WO 2004/006351 A1

(57)要約: 本発明は、材料組成の変動を抑制し、均一な双安定特性を得ることができ、量産に適するスイッチング素子を提供する。印加される電圧に対して2種類の安定な抵抗値を持つ有機双安定材料を、少なくとも2つの電極間に配置してなるスイッチング素子において、前記有機双安定材料が、一つの分子内に、電子供与性の官能基と電子受容性の官能基とを有する化合物を少なくとも含有する。前記化合物としては、例えば、アミノイミダゾール系化合物、ピリドン系化合物、ステルベン系化合物、ブタジエン系化合物を用いることが好ましい。



TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW.

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## スイッチング素子

## 技術分野

本発明は、有機ELディスプレーパネルの駆動用スイッチング素子や、高密度メモリ等に利用される、有機双安定材料を2つの電極間に配置したスイッチング素子に関する。

## 背景技術

近年、有機電子材料の特性は目覚しい進展をみせている。特に電荷移動錯体などの低次元導体のなかには、金属-絶縁体遷移などの特徴ある性質を持つものがあり、有機ELディスプレーパネルの駆動用スイッチング素子や、高密度メモリなどへの適用が検討されている。

上記のスイッチング素子への適用が可能な材料として、有機双安定材料が注目されている。有機双安定材料とは、材料に電圧を印加していくと、ある電圧以上で急激に回路の電流が増加してスイッチング現象が観測される、いわゆる非線形応答を示す有機材料である。

図41には、上記のようなスイッチング挙動を示す有機双安定材料の、電圧-電流特性の一例が示されている。

図41に示すように、有機双安定材料においては、高抵抗特性51（ $\circ f f$ 状態）と、低抵抗特性52（ $\circ n$ 状態）との2つの電流電圧特性を持つものであり、あらかじめ  $V_b$  のバイアスをかけた状態で、電圧を  $V_{th2}$  以上にすると、 $\circ f f$  状態から  $\circ n$  状態へ遷移し、 $V_{th1}$  以下にすると、 $\circ n$  状態から  $\circ f f$  状態へと遷移して抵抗値が変化する、非線形応答特性を有している。つまり、この有機双安定材料に、 $V_{th2}$  以上、又は  $V_{th1}$  以下の電圧を印加することにより、いわゆるスイッチング動作を行なうことができる。ここで、 $V_{th1}$ 、 $V_{th2}$  は、パルス状の電圧として印加することもできる。

このような非線形応答を示す有機双安定材料としては、各種の有機錯体が知られている。例えば、R.S.Potember 等は、Cu-TCNQ（銅-テトラシアノキノジメタ

ン) 錯体を用い、電圧に対して、2つの安定な抵抗値を持つスイッチング素子を試作している (R.S.Potember et al. Appl. Phys. Lett. 34, (1979) 405)。

また、熊井等は、K-TCNQ (カリウムーテトラシアノキノジメタン) 錯体の単結晶を用い、非線形応答によるスイッチング挙動を観測している (熊井等 固体物理 35 (2000) 35)。

更に、安達等は、真空蒸着法を用いて Cu-TCNQ 錯体薄膜を形成し、そのスイッチング特性を明らかにして、有機ELマトリックスへの適用可能性の検討を行なっている (安達等 応用物理学会予稿集 2002年春 第3分冊 1236)。

また、L.Ma らは、アミノイミダゾールジカルボニトリル (AIDCN) 材料やイミン系材料等の有機材料を用いて、1成分でも上記の有機双安定性が出現することを検討している (L.Ma et. al Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 2997, L.Ma et. al Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 850、国際公開第02/37500号パンフレット)。

しかしながら、上記の有機電荷移動錯体を用いたスイッチング素子については以下の問題点があった。

すなわち、上記の有機双安定材料は電荷移動錯体であるので、ドナー性分子、もしくはドナー性を持つ金属元素と、TCQNのようなアクセプタ性分子との組み合せによりなる、2成分系の材料である。

このため、スイッチング素子の作製にあたっては、2成分の構成比を厳密に制御する必要があった。すなわち、これらの2成分系の電荷移動錯体では、例えば、図42に示すように、ドナー分子とアクセプタ分子が、それぞれカラム状に積層してドナー分子カラム61と、アクセプタ分子カラム62を形成しており、各カラム成分が、分子 (あるいは金属原子) 間での部分的な電荷移動を行なうことにより、双安定特性を発現させるものである。したがって、2成分の構成比に過不足がある場合には全体の双安定特性に大きな影響を与える。

したがって、例えば、上記のCu-TCNQ 錯体では、CuとTCNQの構成比が異なれば材料の結晶性、電気特性が異なり、双安定特性のバラツキの要因となる。特に、真空蒸着法等により成膜を行なう場合、両成分の蒸気圧の違いや、共蒸着法における、両材料について別々の蒸着源を使用する場合の幾何的配置等に起因して、大面積で均一な成膜が困難である。

このため、上記の従来の2成分系の有機双安定材料では、双安定特性にバラツキ

のない、均一な品質のスイッチング素子を量産することが困難であるという問題点があった。

また、L. Ma らは 1 成分の有機材料を用いて双安定性を得るに際して、有機膜中に導電性微粒子を分散させることを必須の条件としており、双安定材料としては不充分な特性しか得られていないという問題があった。

本発明は、上記従来技術の問題点を鑑みてなされたもので、材料組成の変動を抑制し、均一な双安定特性を得ることができ、かつ、有機双安定材料のみでも充分な双安定性が得られ、量産に適するスイッチング素子を提供することを目的とする。

### 発明の開示

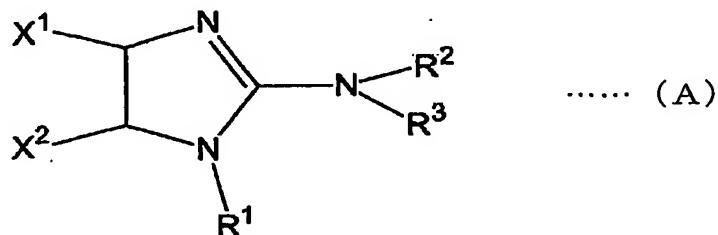
すなわち、本発明のスイッチング素子は、印加される電圧に対して 2 種類の安定な抵抗値を持つ有機双安定材料を、少なくとも 2 つの電極間に配置してなるスイッチング素子において、

前記有機双安定材料が、一つの分子内に、電子供与性の官能基と電子受容性の官能基とを有する化合物を少なくとも含有することを特徴とする。

本発明のスイッチング素子によれば、有機双安定材料が、一分子中に電子供与性の官能基と電子受容性の官能基とを有している 1 成分系であるので、従来の 2 成分系の有機双安定材料のような、製造時の構成比のバラツキが起こり得ないので、常に一定の双安定性能を得ることができる。

また、特に真空蒸着法等により薄膜形成する場合には、共蒸着等の複雑な手法を用いなくてもよいので製造効率が良く、大面积で均一に、かつ低コストで製造することができる。

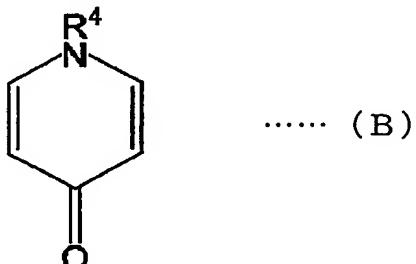
本発明においては、前記化合物が、下記の構造式 (A) で示されるアミノイミダゾール系の化合物であることが好ましい。



(X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> は、それぞれ CN 又は NO<sub>2</sub>、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> は、それぞれ水素原子又は

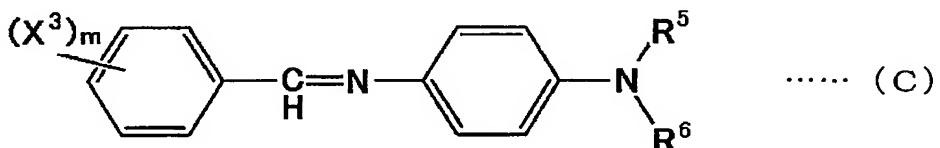
置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基を表す。)

また、本発明においては、前記化合物が、下記の構造式（B）で示される $\gamma$ -ビリドン系の化合物であることが好ましい。



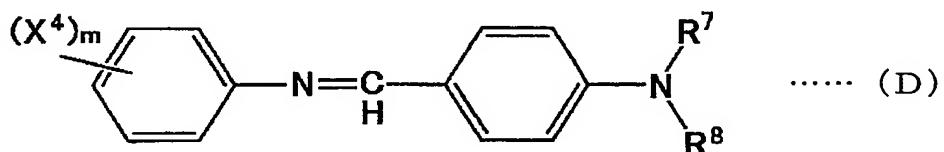
(R<sup>4</sup>は水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基を表す。)

また、本発明においては、前記化合物が、下記の構造式（C）で示されるイミン系の化合物であることが好ましい。



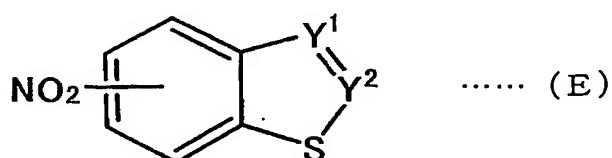
(X<sup>3</sup>はCN又はNO<sub>2</sub>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>はそれぞれ水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、mは1～5の整数を表す。)

また、本発明においては、前記化合物が、下記の構造式（D）で示されるイミン系の化合物であることが好ましい。



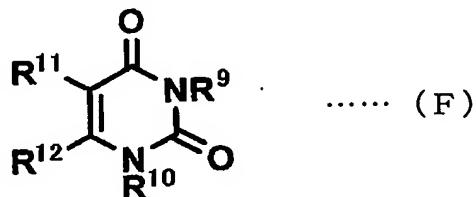
(X<sup>4</sup>はCN又はNO<sub>2</sub>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>はそれぞれ水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、mは1～5の整数を表す。)

また、本発明においては、前記化合物が、下記の構造式（E）で示される化合物であることが好ましい。



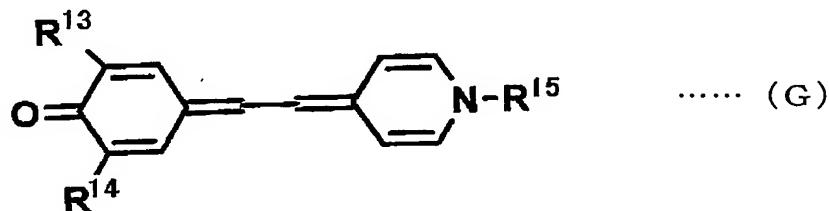
(Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>は、一方が窒素原子、他方がアミノ基もしくは炭素数1～6のアルキルアミノ基を置換基として有する炭素原子を表す。)

また、本発明においては、前記化合物が、下記の構造式(F)で示される化合物であることが好ましい。



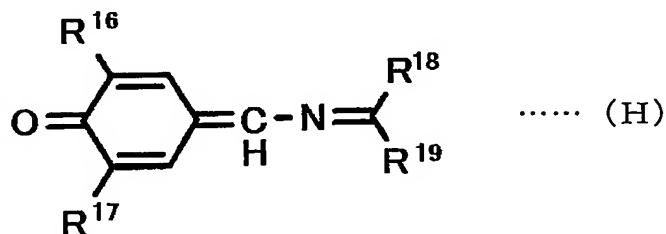
(R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>は、それぞれ水素原子又は炭素数2以下のアルキル基、R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>は、水素原子又はアミノ基を表す。)

また、本発明においては、前記化合物が、下記の構造式(G)で示される化合物であることが好ましい。



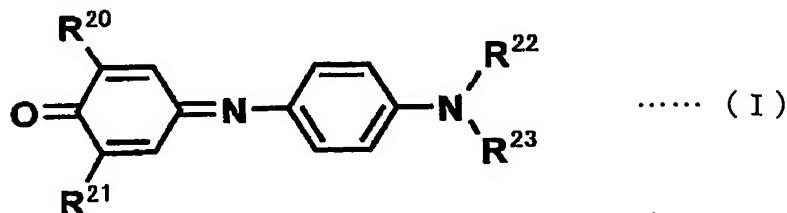
(R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>は、それぞれ水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基を表す。)

また、本発明においては、前記化合物が、下記の構造式(H)で示されるイミンキノン系の化合物であることが好ましい。



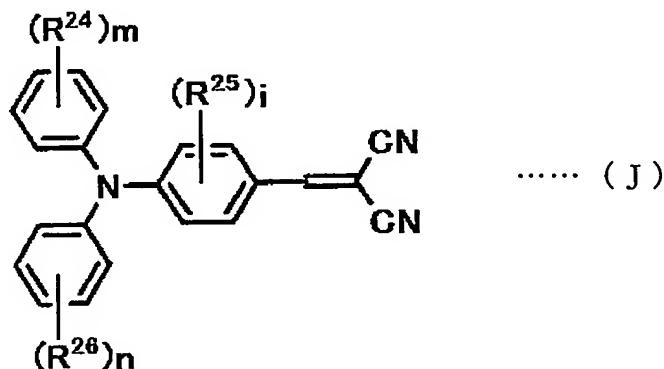
(R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup>は、それぞれ水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基を表し、R<sup>18</sup>, R<sup>19</sup>は、それぞれ置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、水素原子のいずれかを表し、またR<sup>18</sup>, R<sup>19</sup>のうち少なくとも一つは置換基を有してもよいアリール基である。)

また、本発明においては、前記化合物が、下記の構造式（I）で示されるキノンイミン系の化合物であることが好ましい。



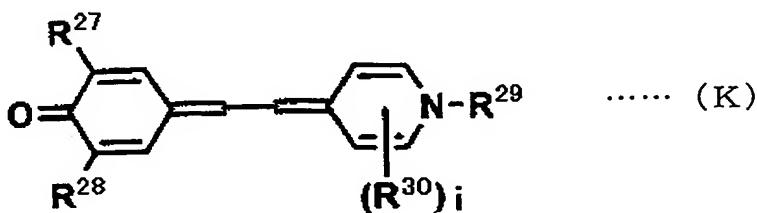
（R<sup>20</sup>～R<sup>23</sup>は、それぞれ水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基を表す。）

また、本発明においては、前記化合物が、下記の構造式（J）で示されるジシアノ系の化合物であることが好ましい。



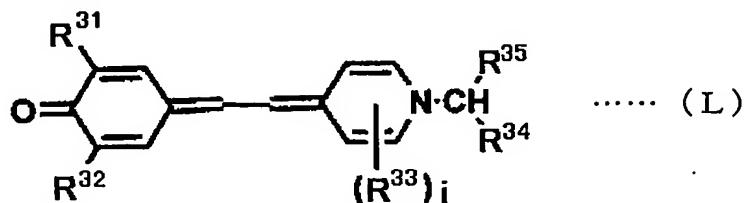
（R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよい炭素数1から6のアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数1から6のアルコキシル基のいずれかを表し、m、nはそれぞれ1～5の整数、iは1～4の整数を表す。）

また、本発明においては、前記化合物が、下記の構造式（K）で示されるピリドン系の化合物であることが好ましい。



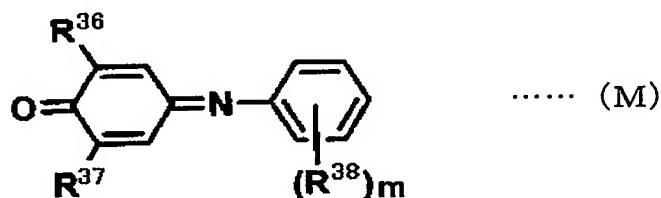
（R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>、R<sup>29</sup>は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよい炭素数1から6のアルキル基、置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表し、R<sup>30</sup>は置換基を有してもよい炭素数1から6のアルキル基又は環を形成する残基、iは1～4の整数を表す。）

また、本発明においては、前記化合物が、下記の構造式 (L) で示されるピリドン系の化合物であることが好ましい。



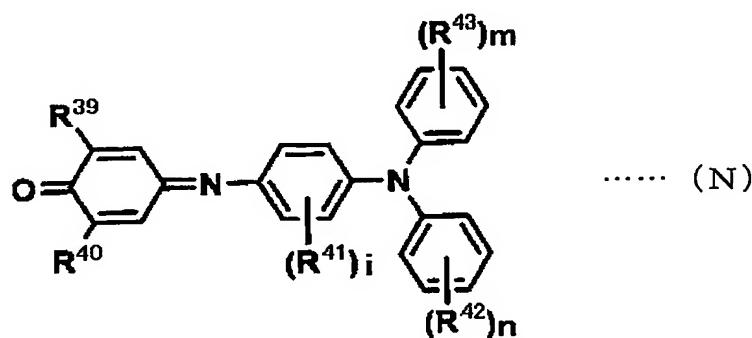
(R<sup>31</sup>, R<sup>32</sup>は、それぞれ水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1から6のアルキル基、R<sup>33</sup>は置換基を有してもよい炭素数1から6のアルキル基又は環を形成する残基、R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup>は置換基を有してもよいアリール基又は水素で少なくとも一方は置換基を有しても良いアリール基、iは1～4の整数を表す。)

また、本発明においては、前記化合物が、下記の構造式 (M) で示されるキノンイミン系の化合物であることが好ましい。



(R<sup>36</sup>, R<sup>37</sup>は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよい炭素数1から6のアルキル基、置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表し、R<sup>38</sup>は置換基を有してもよい炭素数1から6のアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、環を形成する残基のいずれかを表し、mは1～5の整数を表す。)

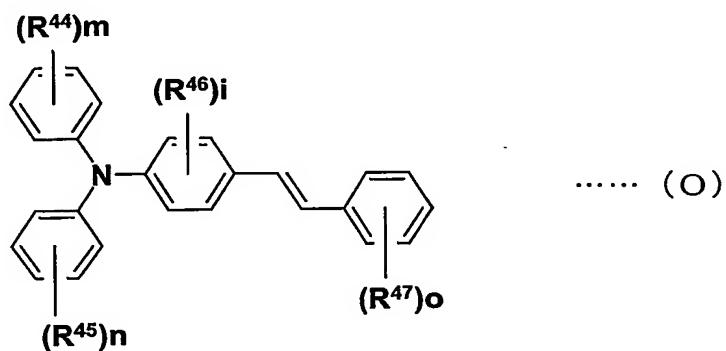
また、本発明においては、前記化合物が、下記の構造式 (N) で示されるキノンイミン系の化合物であることが好ましい。



(R<sup>39</sup>, R<sup>40</sup>は、それぞれ水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1から6のアルキル基、R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup>, R<sup>43</sup>はそれぞれ水素原子、置換基を有してもよい炭素数1から

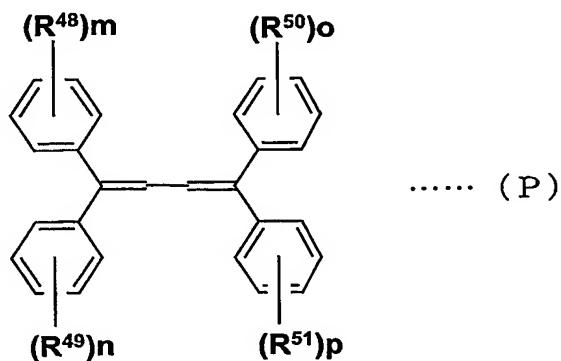
6のアルキル基、アリール基、環を形成する残基のいずれかを表し、iは1～4の整数、m、nはそれぞれ1～5の整数を表す。)

また、本発明においては、前記化合物が、下記の構造式(O)で示されるスチルベン系の化合物であることが好ましい。



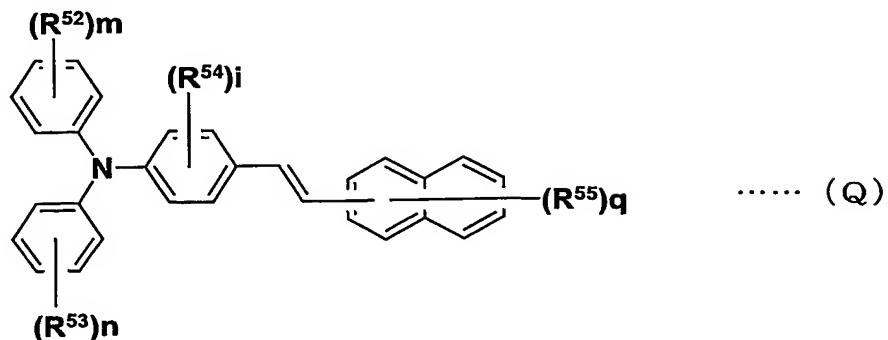
(R<sup>44</sup>、R<sup>45</sup>、R<sup>46</sup>は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルコキシル基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表し、R<sup>47</sup>は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表し、m、n、oはそれぞれ1～5の整数を表し、iは1～4の整数を表す。)

また、本発明においては、前記化合物が、下記の構造式(P)で示されるブタジエン系の化合物であることが好ましい。



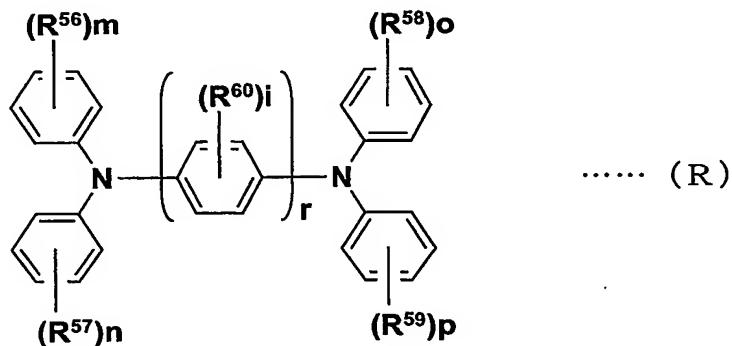
(R<sup>48</sup>、R<sup>49</sup>は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表し、R<sup>50</sup>、R<sup>51</sup>は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルコキシル基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表す。m、n、o、pはそれぞれ1～5の整数を表す。)

また、本発明においては、前記化合物が、下記の構造式 (Q) で示されるスチルベン系の化合物であることが好ましい。



( $R^{52}$ ,  $R^{53}$ ,  $R^{54}$ ,  $R^{55}$  は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルコキシル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい環を形成する残基のいずれかを表し、 $m$ ,  $n$  はそれぞれ 1 ~ 5 の整数を表し、 $i$  は 1 ~ 4 の整数を表し、 $q$  は 1 ~ 9 の整数を表す。)

また、本発明においては、前記化合物が、下記の構造式 (R) で示されるトリフェニルアミン系の化合物であることが好ましい。



( $R^{56}$ ,  $R^{57}$ ,  $R^{58}$ ,  $R^{59}$ ,  $R^{60}$  は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルコキシル基、置換基を有してもよいアリール基、環を形成する残基のいずれかを表し、 $m$ ,  $n$ ,  $o$ ,  $p$  はそれぞれ 1 ~ 5 の整数を表し、 $i$  は 1 ~ 4 の整数を表し、 $r$  は 1 ~ 2 の整数を表す。)

上記の (A) ~ (R) の化合物は、一分子中に電子供与性の官能基と、電子受容性の官能基とを有している 1 成分系の芳香族分子であるので、2 成分系の有機双安定材料のような製造時の構成比のバラツキが起こり得ない。

また、上記の (A) ~ (R) の化合物は双安定適性に優れ、また、蒸着法等によって容易に薄膜形成が可能であるので、有機双安定材料として特に好適に用いることができる。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明のスイッチング素子の一実施形態を示す概略構成図である。

図 2 は、本発明のスイッチング素子の他の実施形態を示す概略構成図である。

図 3 は、本発明のスイッチング素子の更に他の実施形態を示す概略構成図である。

図 4 は、実施例 1 におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図 5 は、実施例 2 におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図 6 は、実施例 6 におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図 7 は、実施例 7 におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図 8 は、実施例 8 におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図 9 は、実施例 9 におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図 10 は、実施例 10 におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図 11 は、実施例 11 におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図 12 は、実施例 12 におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図 13 は、実施例 13 におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図 14 は、実施例 14 におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図 15 は、実施例 15 におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図 16 は、実施例 16 におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図 17 は、実施例 17 におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図18は、実施例18におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図19は、実施例19におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図20は、実施例20におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図21は、実施例21におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図22は、実施例22におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図23は、実施例26におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図24は、実施例27におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図25は、実施例29におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図26は、実施例30におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図27は、実施例33におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図28は、実施例34におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図29は、実施例38におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図30は、実施例39におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図31は、実施例43におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図32は、実施例44におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図33は、実施例47におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図34は、実施例48におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図35は、実施例51におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図36は、実施例52におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図37は、実施例54におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図38は、実施例55におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図39は、実施例58におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図40は、実施例59におけるスイッチング素子の電流-電圧特性を示す図表である。

図41は、従来のスイッチング素子の電圧-電流特性の概念を示す図表である。

図42は、従来の2成分系の有機双安定材料の構造を示す概念図である。

### 発明を実施するための最良の形態

以下、図面を用いて本発明を詳細に説明する。図1は、本発明のスイッチング素子の一実施形態を示す概略構成図である。

図1に示すように、このスイッチング素子は、基板10上に、電極層21a、双安定材料層30、電極層21bが順次積層された構成となっている。

基板10としては特に限定されないが、従来公知のガラス基板等が好ましく用いられる。

電極層21a、21bとしては、アルミニウム、金、銀、ニッケル、鉄などの金属材料や、ITO、カーボン等の無機材料、共役系有機材料、液晶等の有機材料、シリコンなどの半導体材料などが適宜選択可能であり、特に限定されない。

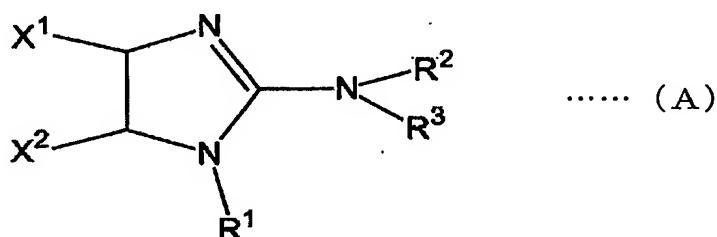
次に、本発明においては、双安定材料層30に用いる有機双安定材料として、一

つの分子内に電子供与性の官能基と、電子受容性の官能基とを有する化合物を少なくとも含有することを特徴としている。

電子供与性の官能基としては、 $-\text{SCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHCH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 等が挙げられ、電子受容性の官能基としては、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COH}$ 、 $-\text{COCH}_3$ 、 $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{F}$ 、 $=\text{O}$ 等が挙げられる。

また、一つの分子内に上記の電子供与性の官能基と、上記の電子受容性の官能基とを有する化合物としては、アミノイミダゾール系化合物、ピリドン系化合物、スチリル系化合物、スチルベン系化合物、ブタジエン系化合物等が挙げられる。

上記の化合物のうち、本発明においては、下記の構造式 (A) で示されるアミノイミダゾール系の化合物を用いることが好ましい。

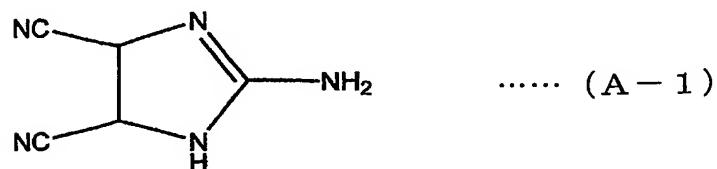


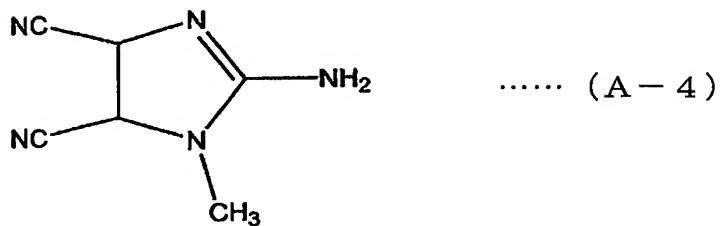
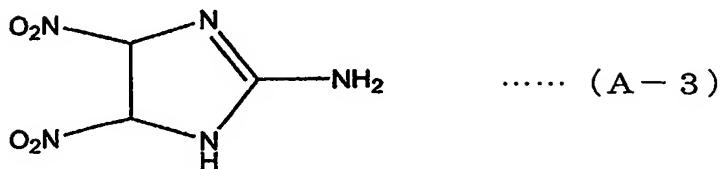
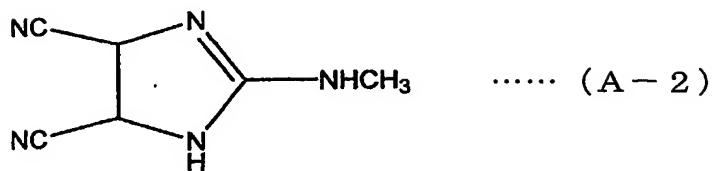
( $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ は、それぞれ $\text{CN}$ 又は $\text{NO}_2$ 、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は、それぞれ水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基を表す。)

上記の化合物においては、 $\text{CN}$ 基、又は、 $\text{NO}_2$ 基が電子受容性の官能基となり、 $\text{NH}_2$ 基、 $\text{NHCH}_3$ 基等が電子供与性の官能基として作用するので、双安定特性を得ることができる。

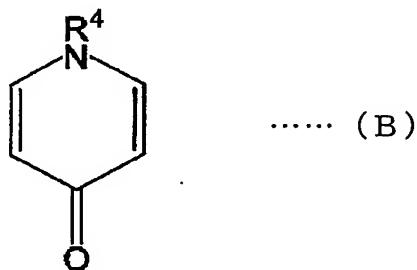
ここで、上記の $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ がアルキル基の場合には、C6以下のアルキル基が好ましく、C2以下のアルキル基がより好ましい。C7以上のアルキル基になると、電気伝導に必要な分子の配向性が阻害されやすくなり、充分な双安定性が得にくくなるので好ましくない。

このようなアミノイミダゾール系の化合物としては、具体的には、例えば、下記の構造式 (A-1)～(A-4) で示される化合物が挙げられる。





また、下記の構造式 (B) で示される  $\gamma$ -ピリドン系の化合物を用いることも好ましい。

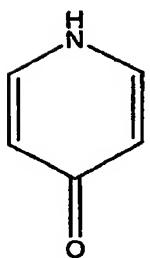


(R<sup>4</sup>は水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基を表す。)

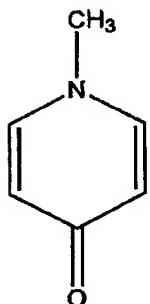
この  $\gamma$ -ピリドン系の化合物においては、C=O基が電子受容性の官能基となり、N-R基等が電子供与性の官能基として作用するので、双安定特性を得ることができる。

ここで、上記のR<sup>4</sup>がアルキル基の場合には、C6以下のアルキル基が好ましく、C2以下のアルキル基がより好ましい。C7以上のアルキル基になると、電気伝導に必要な分子の配向性が阻害されやすくなり、充分な双安定性が得にくくなるので好ましくない。

このような  $\gamma$ -ピリドン系の化合物としては、具体的には、例えば、下記の構造式 (B-1)、(B-2) で示される化合物が挙げられる。

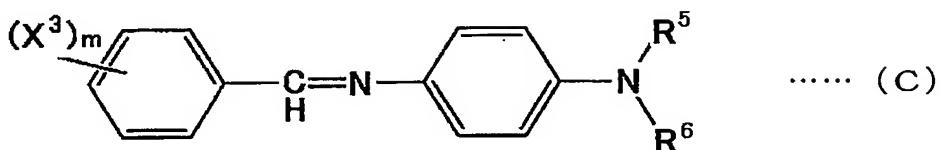


..... (B-1)



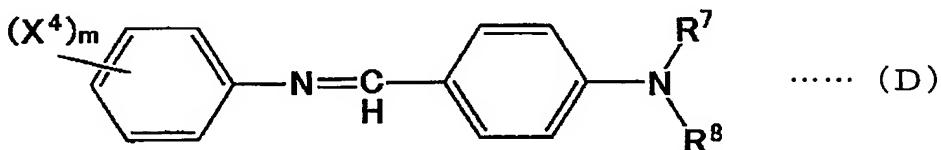
..... (B-2)

また、下記の構造式 (C) で示されるイミン系の化合物を用いることも好ましい。



( $X^3$ はCN又は $NO_2$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ はそれぞれ水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、 $m$ は1～5の整数を表す。)

また、下記の構造式 (D) で示されるイミン系の化合物を用いることも好ましい。



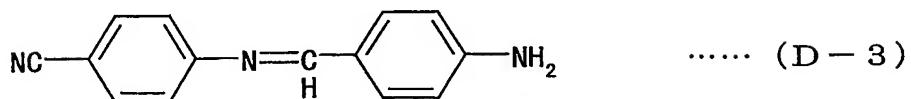
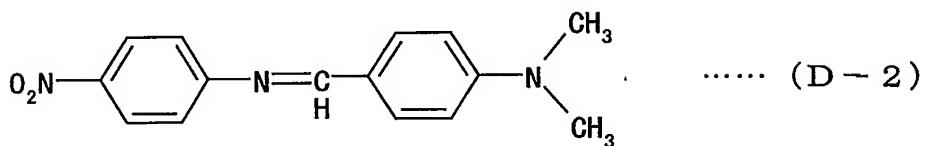
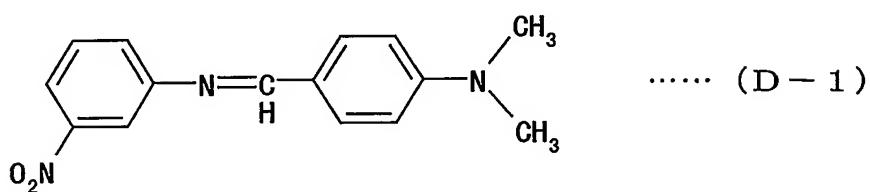
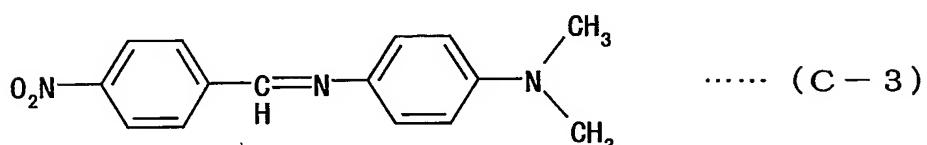
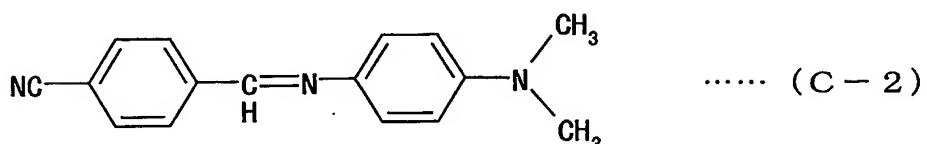
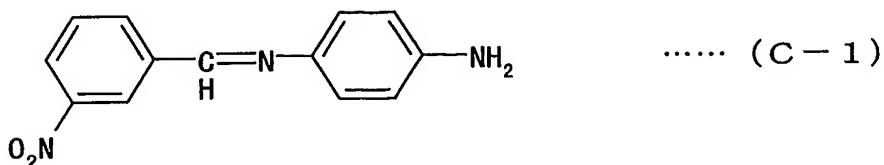
( $X^4$ はCN又は $NO_2$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ はそれぞれ水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、 $m$ は1～5の整数を表す。)

上記のイミン系の化合物においては、CN基または $NO_2$ 基が電子受容性の官能基となり、 $NR^5R^6$ 基、 $NR^7R^8$ 基が電子供与性の官能基として作用するので、双安定特性を得ることができる。

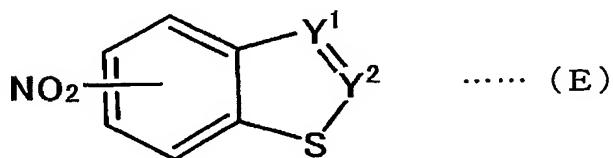
ここで、上記の $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ がアルキル基の場合には、それぞれC6以下のアルキル基が好ましく、C2以下のアルキル基がより好ましい。

このようなイミン系の化合物としては、具体的には、例えば、下記の構造式 (C)

– 1) ~ (C – 3) 、 (D – 1) ~ (D – 3) で示される化合物が挙げられる。



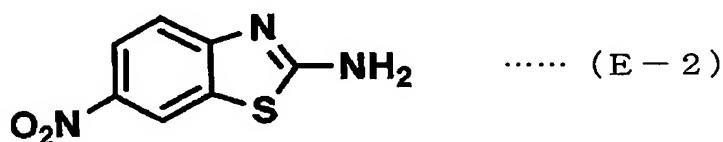
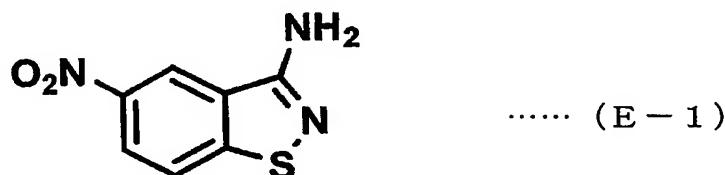
また、下記の構造式 (E) で示される化合物を用いることも好ましい。



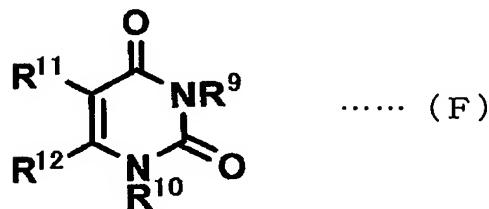
(Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>は、一方が窒素原子、他方がアミノ基もしくは炭素数1~6のアルキルアミノ基を置換基として有する炭素原子を表す。)

この化合物においては、ニトロ基が電子受容性の官能基となり、アミノ基またはアルキルアミノ基が電子供与性の官能基として作用するので、双安定特性を得ることができる。

このような化合物としては、具体的には、例えば、下記の構造式 (E-1) や (E-2) で示される化合物が挙げられる。



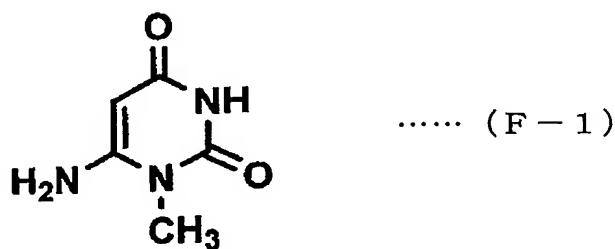
また、下記の構造式 (F) で示される化合物を用いることも好ましい。

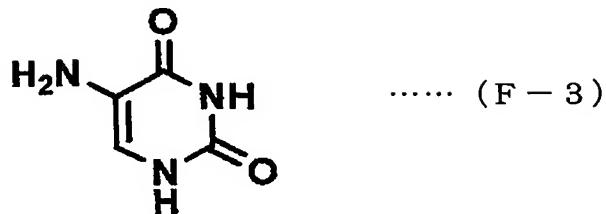
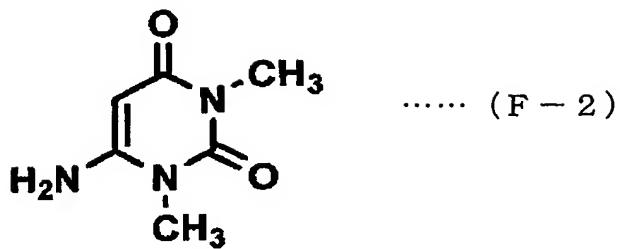


(R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup> は、それぞれ水素原子又は炭素数 2 以下のアルキル基、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup> は、水素原子又はアミノ基を表す。)

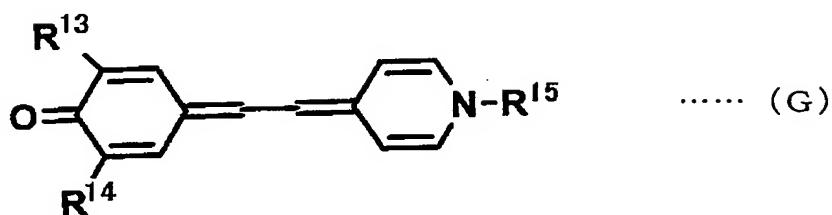
この化合物においては、C=O 基が電子受容性の官能基となり、N-R<sup>9</sup> 基およびN-R<sup>10</sup> 基が電子供与性の官能基として作用するので、双安定特性を得ることができる。

このような化合物としては、具体的には、例えば、下記の構造式 (F-1)、(F-2)、(F-3) で示される化合物が挙げられる。





また、下記の構造式 (G) で示される化合物を用いることも好ましい。

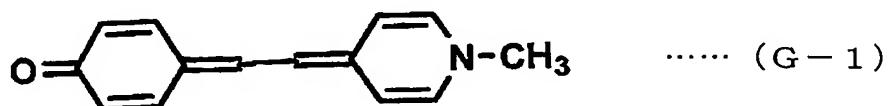


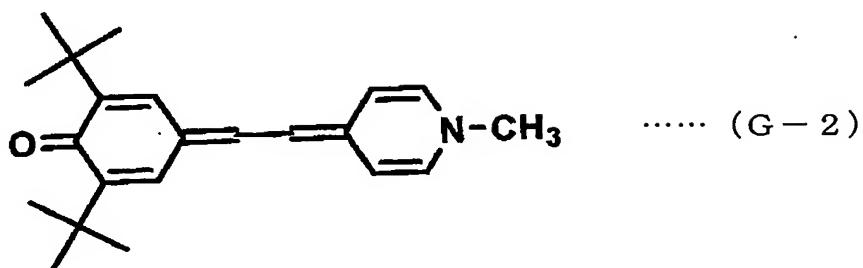
(R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> は、それぞれ水素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。)

この化合物においては、C=O 基が電子受容性の官能基となり、N-R<sup>15</sup> 基が電子供与性の官能基として作用するので、双安定特性を得ることができる。

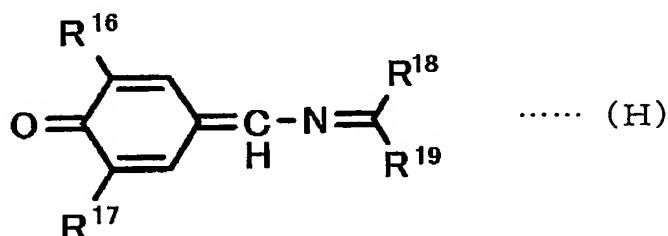
ここで、上記の R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup> がアルキル基の場合には、それぞれ C 6 以下のアルキル基が好ましく、C 4 以下のアルキル基がより好ましい。

このような化合物としては、具体的には、例えば、下記の構造式 (G-1)、(G-2) で示される化合物が挙げられる。





また、下記の構造式 (H) で示されるイミンキノン系の化合物を用いることも好ましい。

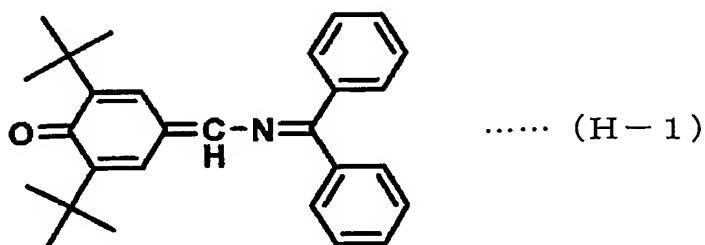


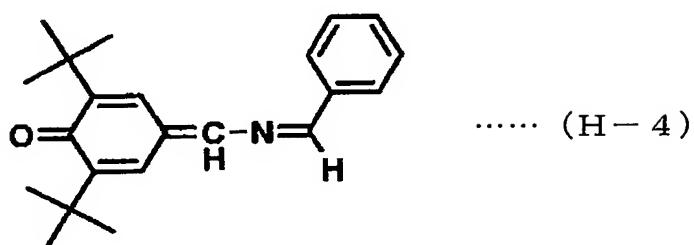
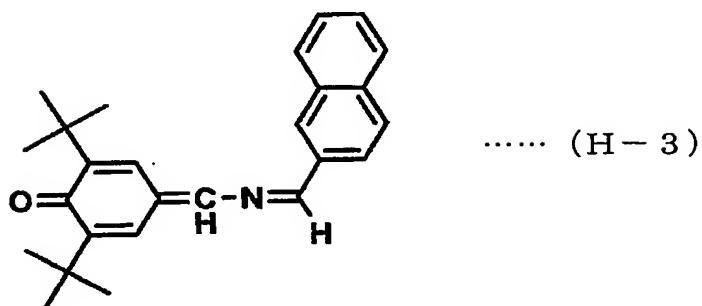
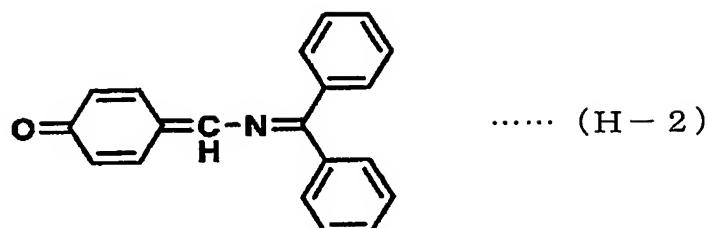
( $R^{16}$ ,  $R^{17}$  は、それぞれ水素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 $R^{18}$ ,  $R^{19}$  は、それぞれ置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、水素原子のいずれかを表し、また  $R^{18}$ ,  $R^{19}$  のうち少なくとも一つは置換基を有してもよいアリール基である。)

このイミンキノン系の化合物においては、C=O 基が電子受容性の官能基となり、 $C_6H_5$  基等が電子供与性の官能基として作用するので、双安定特性を得ることができる。

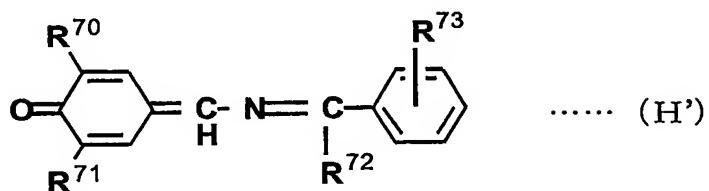
ここで、 $R^{16}$ ,  $R^{17}$  は C 6 以下のアルキル基が好ましい。また、上記の  $R^{18}$ ,  $R^{19}$  がアルキル基の場合には、C 6 以下のアルキル基が好ましく、C 2 以下のアルキル基がより好ましい。C 7 以上のアルキル基になると、電気伝導に必要な分子の配向性が阻害されやすくなり、充分な双安定性が得にくくなるので好ましくない。

このようなイミンキノン系の化合物としては、具体的には、例えば、下記の構造式 (H-1) ~ (H-4) で示される化合物が挙げられる。



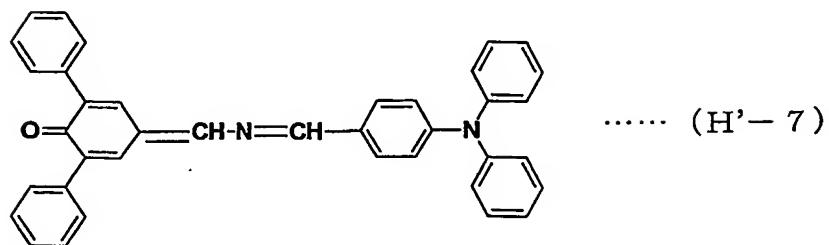
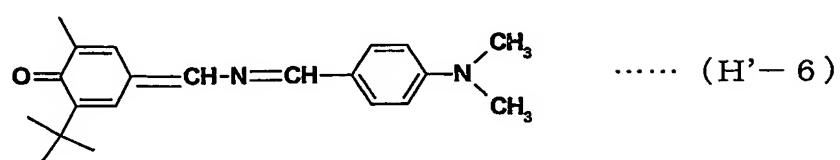
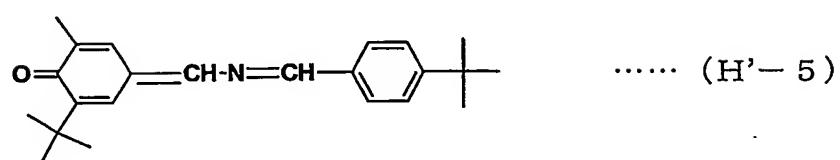
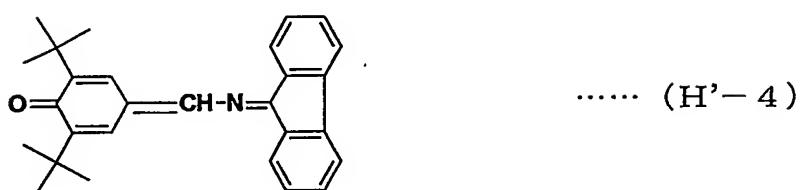
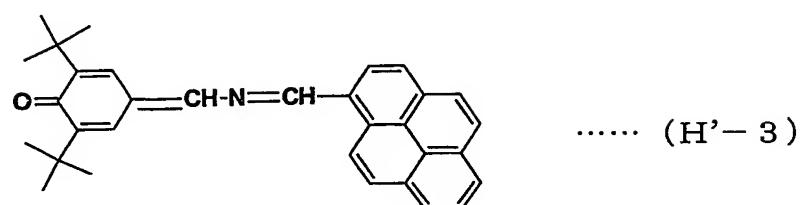
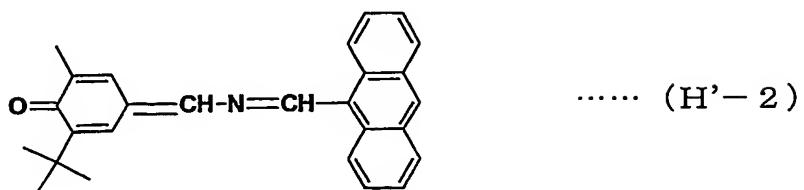
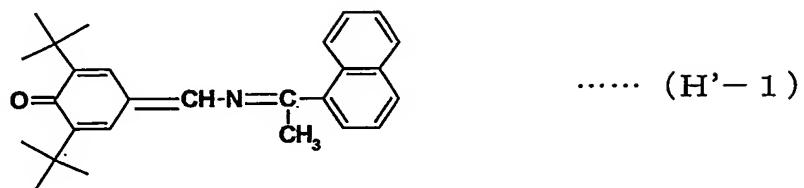


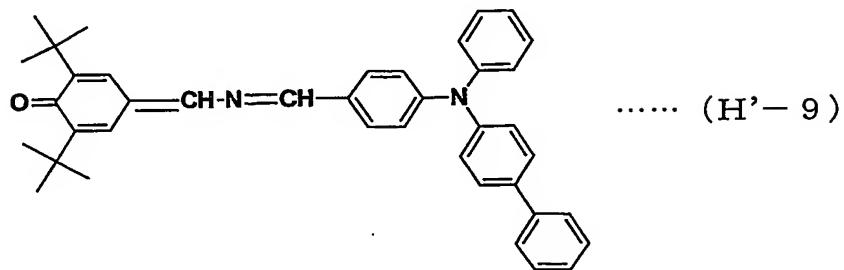
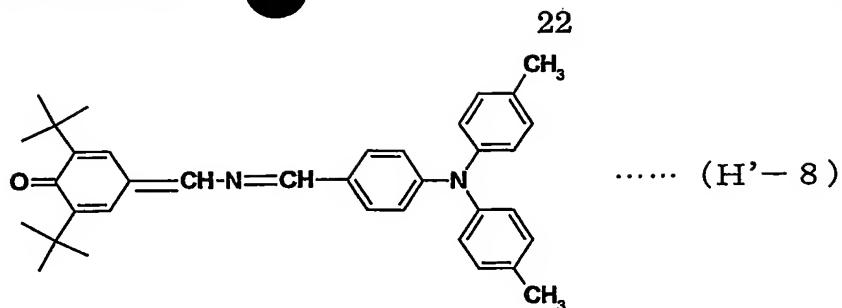
また、下記の構造式 (H') で示されるイミンキノン系の化合物を用いることも好ましい。



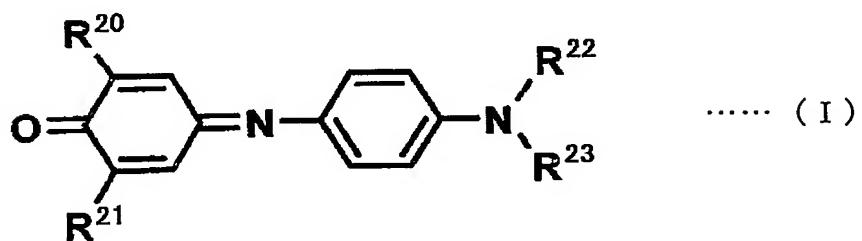
(R<sup>70</sup>、R<sup>71</sup>は、それぞれ水素原子、置換基を有しても良い炭素数1から6のアルキル基、置換基を有しても良いアリール基のいずれかを表し、R<sup>72</sup>は水素原子、置換基を有しても良い炭素数1から6のアルキル基、置換基を有しても良いアリール基のいずれかを表し、R<sup>73</sup>は水素原子、置換基を有しても良い炭素数1から6のアルキル基、置換基を有しても良いアミノ基、環を形成する残基のいずれかを表し、又R<sup>72</sup>とR<sup>73</sup>により環を形成しても良い。)

このようなイミンキノン系の化合物としては、具体的には、例えば、下記の構造式 (H'-1) ~ (H'-9) で示される化合物が挙げられる。





また、下記の構造式（I）で示されるキノンイミン系の化合物を用いることも好ましい。

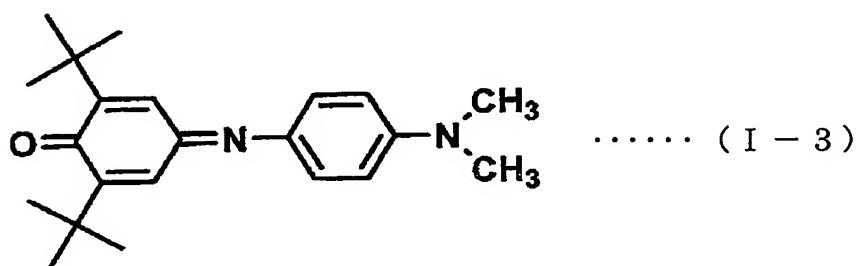
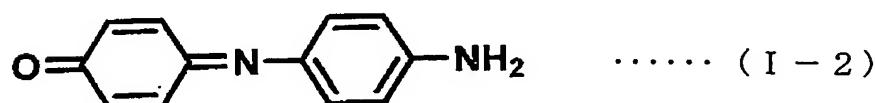
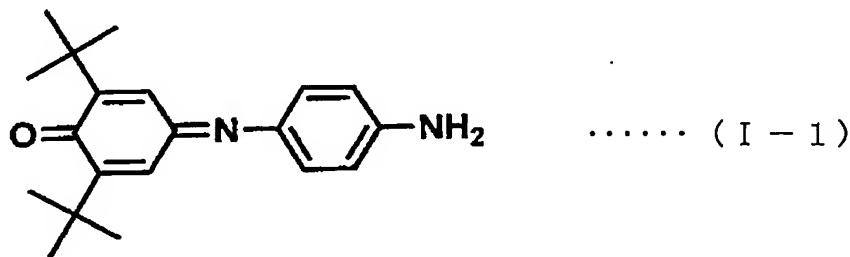


（R<sup>20</sup>～R<sup>23</sup>は、それぞれ水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基を表す。）

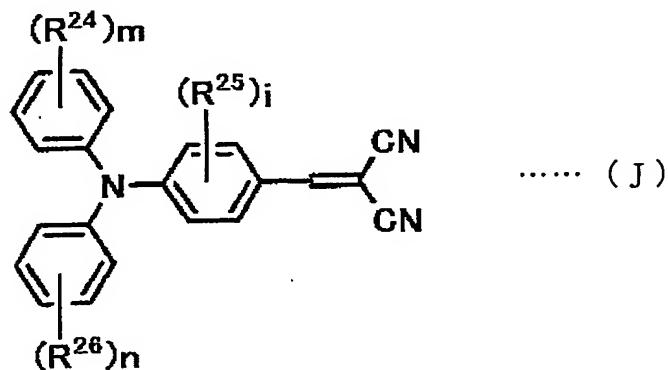
このキノンイミン系の化合物においては、C=O基が電子受容性の官能基となり、NH<sub>2</sub>基、N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基等が電子供与性の官能基として作用するので、双安定特性を得ることができる。

ここで、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>はC6以下のアルキル基が好ましい。また、上記のR<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>がアルキル基の場合には、C6以下のアルキル基が好ましく、C2以下のアルキル基がより好ましい。C7以上のアルキル基になると、電気伝導に必要な分子の配向性が阻害されやすくなり、充分な双安定性が得にくくなるので好ましくない。

このようなキノンイミン系の化合物としては、具体的には、例えば、下記の構造式 (I-1) ~ (I-3) で示される化合物が挙げられる。



また、下記の構造式 (J) で示されるジシアノ系の化合物を用いることも好ましい。

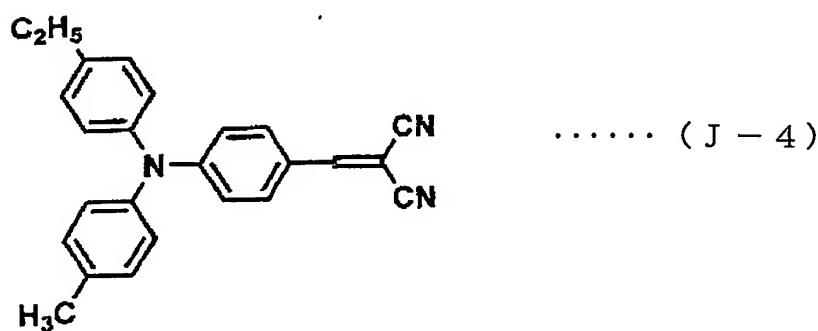
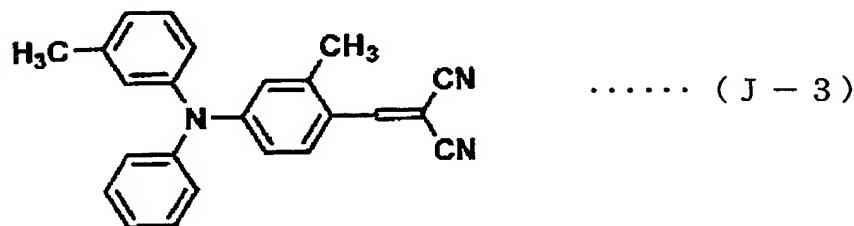
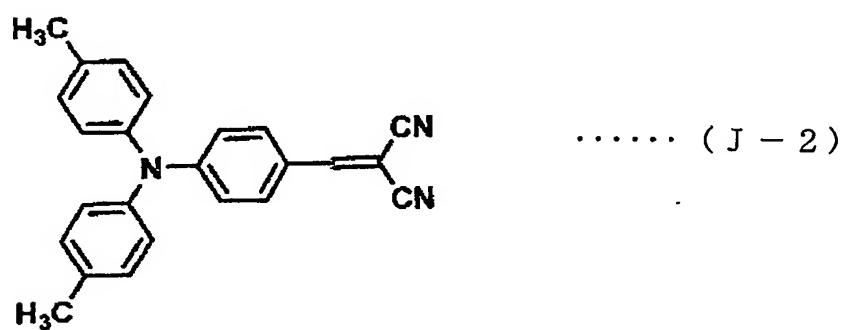
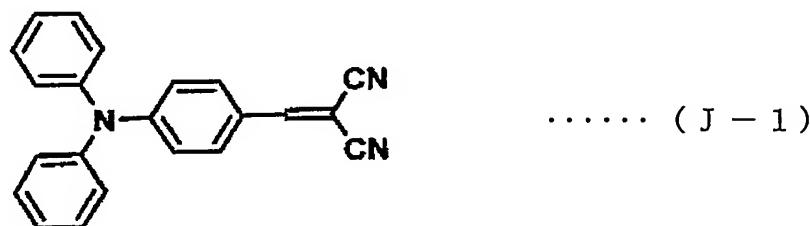


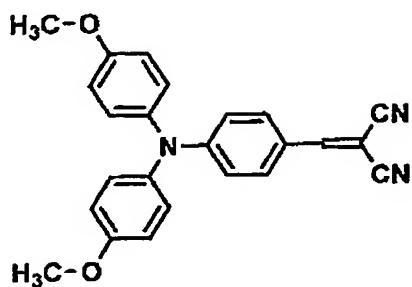
( $R^{24}$ ,  $R^{25}$ ,  $R^{26}$  は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1 から 6 のアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数 1 から 6 のアルコキシル基のいずれかを表し、 $m$ ,  $n$  はそれぞれ 1 ~ 5 の整数、 $i$  は 1 ~ 4 の整数を表す。)

このジシアノ系の化合物においては、CN 基が電子受容性の官能基となり、 $N(C_6H_5)_3$  基等が電子供与性の官能基として作用するので、双安定特性を得ることができる。

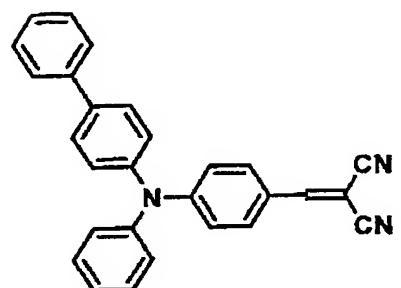
ここで、上記の  $R^{24}$ 、 $R^{25}$  および  $R^{26}$  がアルキル基の場合には、C 2以下のアルキル基がより好ましい。また、C 9以上のアルキル基になると、電気伝導に必要な分子の配向性が阻害されやすくなり、充分な双安定性が得にくくなるので好ましくない。

このようなジシアノ系の化合物としては、具体的には、例えば、下記の構造式 (J-1) ~ (J-9) で示される化合物が挙げられる。

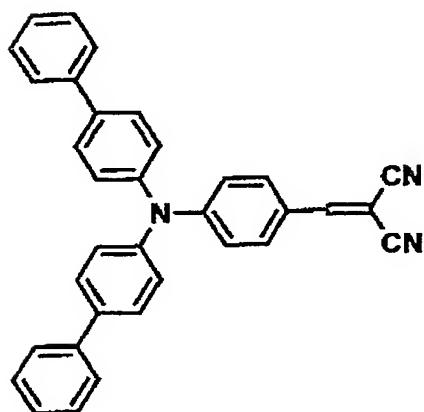




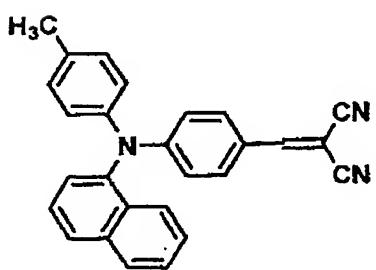
..... ( J - 5 )



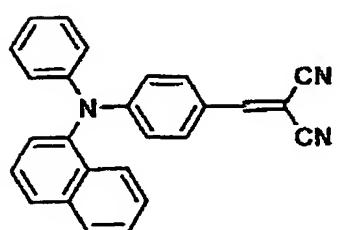
..... ( J - 6 )



..... ( J - 7 )

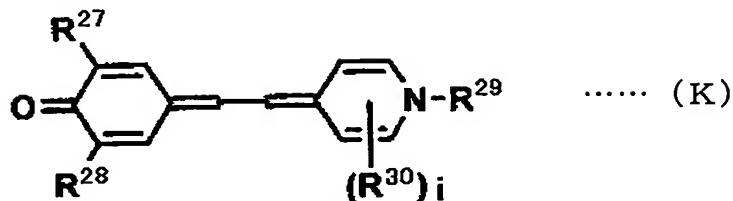


..... ( J - 8 )



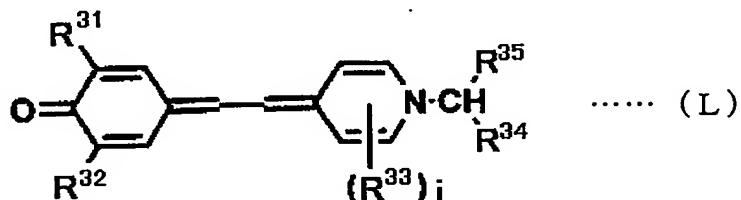
..... ( J - 9 )

また、下記の構造式 (K) で示されるピリドン系の化合物を用いることも好ましい。



(R<sup>27</sup>, R<sup>28</sup>, R<sup>29</sup> は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1 から 6 のアルキル基、置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表し、R<sup>30</sup> は置換基を有してもよい炭素数 1 から 6 のアルキル基又は環を形成する残基、i は 1 ～ 4 の整数を表す。)

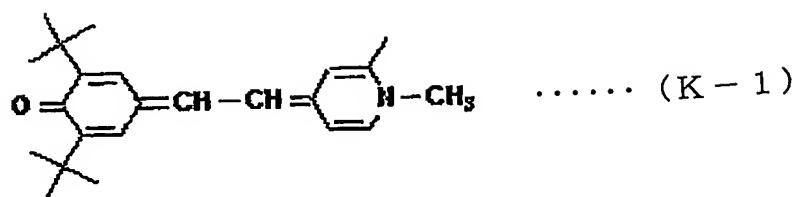
また、下記の構造式 (L) で示されるピリドン系の化合物を用いることも好ましい。



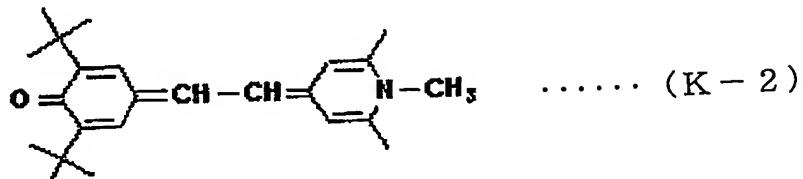
(R<sup>31</sup>, R<sup>32</sup> は、それぞれ水素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1 から 6 のアルキル基、R<sup>33</sup> は置換基を有してもよい炭素数 1 から 6 のアルキル基又は環を形成する残基、R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup> は置換基を有してもよいアリール基又は水素で少なくとも一方は置換基を有しても良いアリール基、i は 1 ～ 4 の整数を表す。)

上記のピリドン系の化合物においては、C=O 基が電子受容性の官能基となり、C-N-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) 基等が電子供与性の官能基として作用するので、双安定特性を得ることができる。

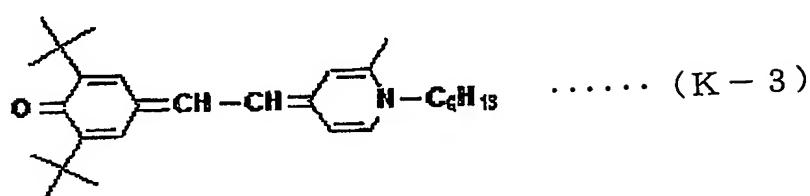
このようなピリドン系の化合物としては、具体的には、例えば、下記の構造式 (K-1) ～ (K-9) 及び (L-1) ～ (L-8) でそれぞれ示される化合物が挙げられる。



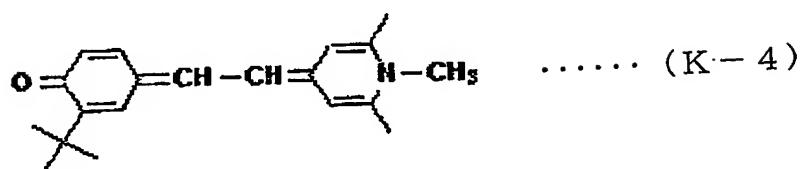
..... (K - 1)



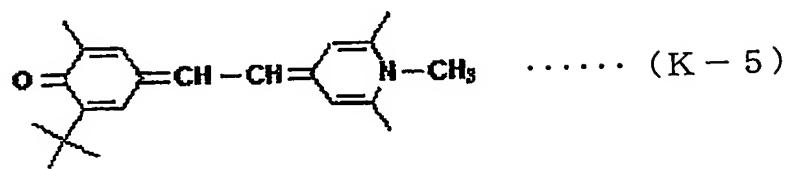
..... (K - 2)



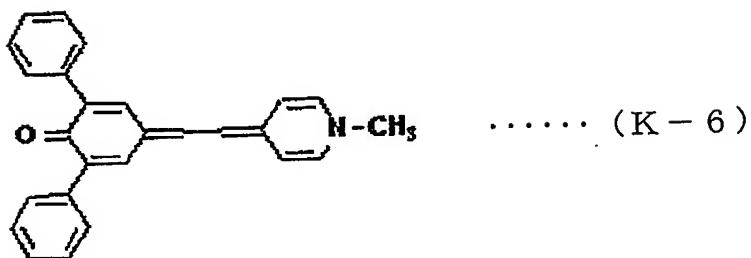
..... (K - 3)



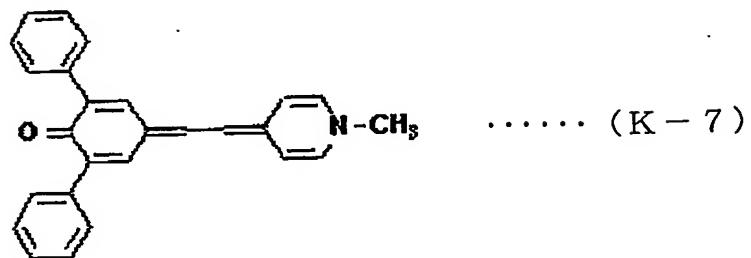
..... (K - 4)



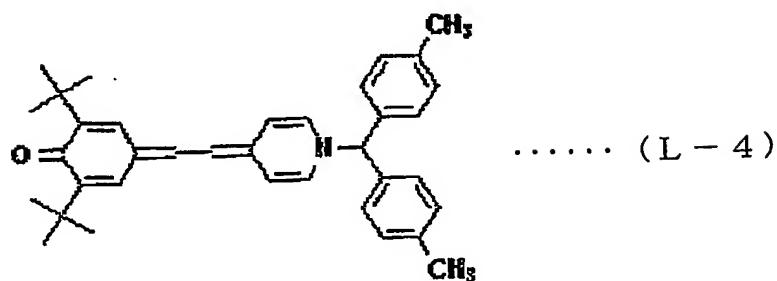
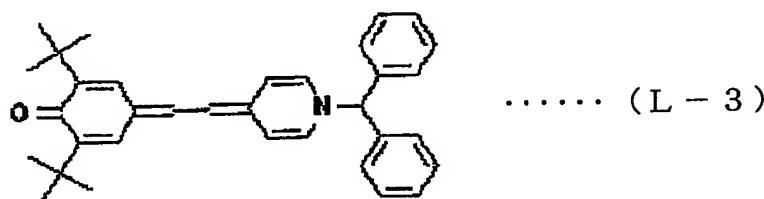
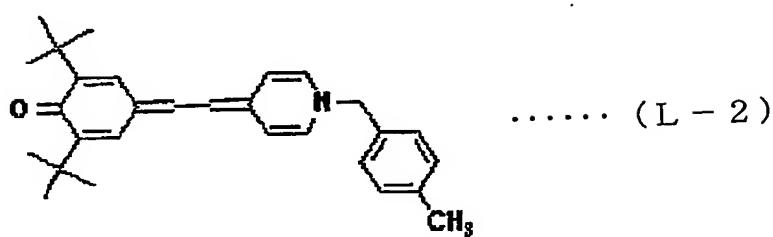
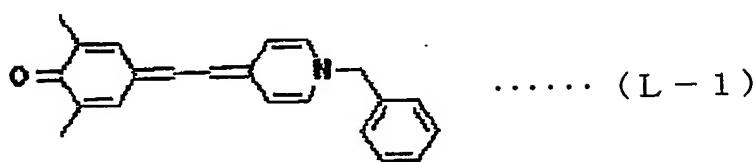
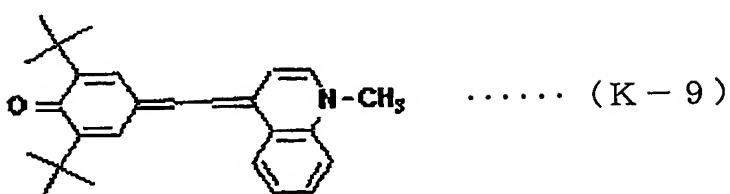
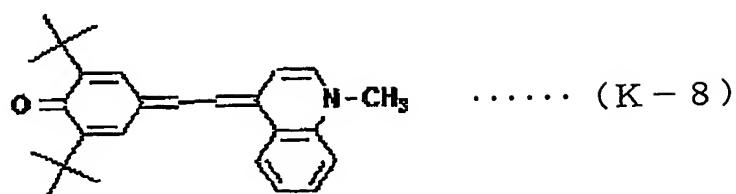
..... (K - 5)

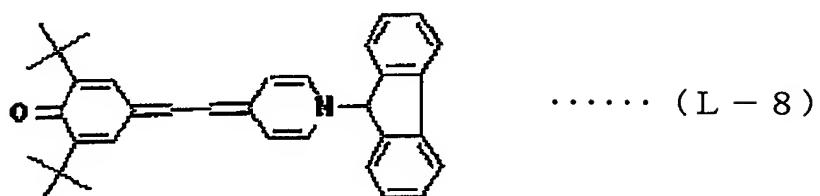
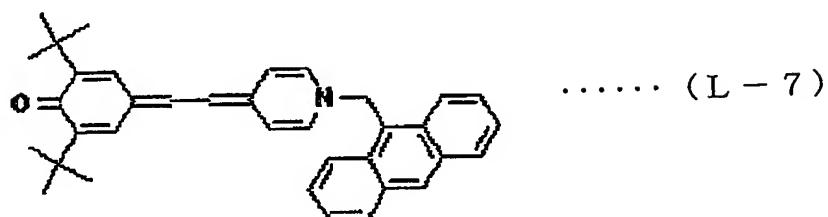
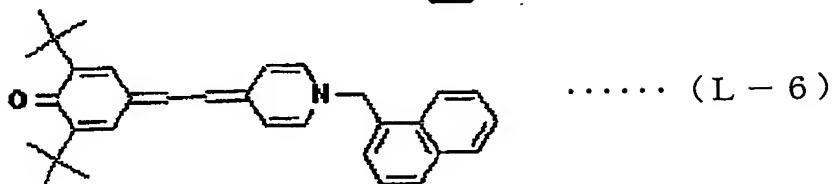
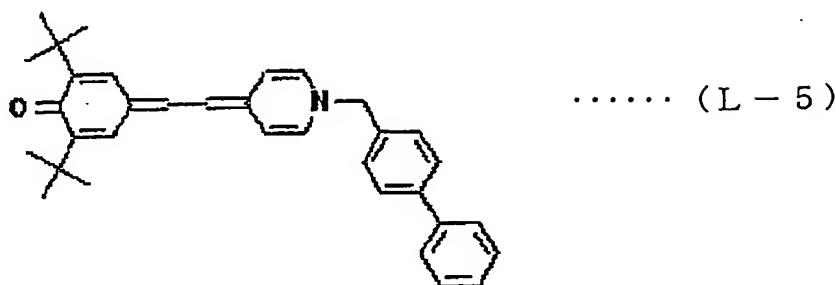


..... (K - 6)

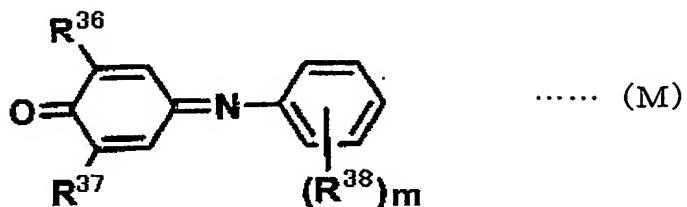


..... (K - 7)



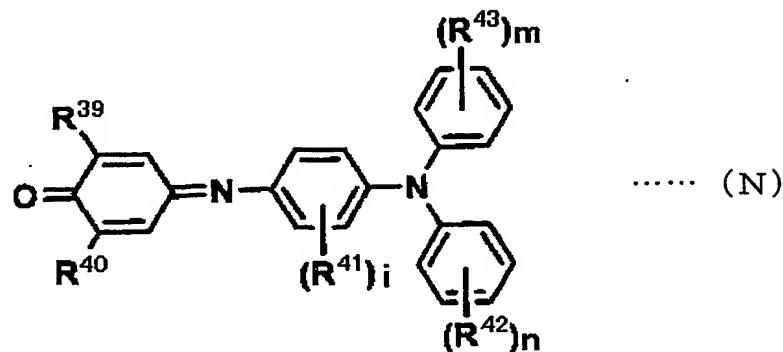


また、下記の構造式 (M) で示されるキノンイミン系の化合物を用いることも好ましい。



( $R^{36}$ ,  $R^{37}$  は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1 から 6 のアルキル基、置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表し、 $R^{38}$  は置換基を有してもよい炭素数 1 から 6 のアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、環を形成する残基のいずれかを表し、 $m$  は 1 ~ 5 の整数を表す。)

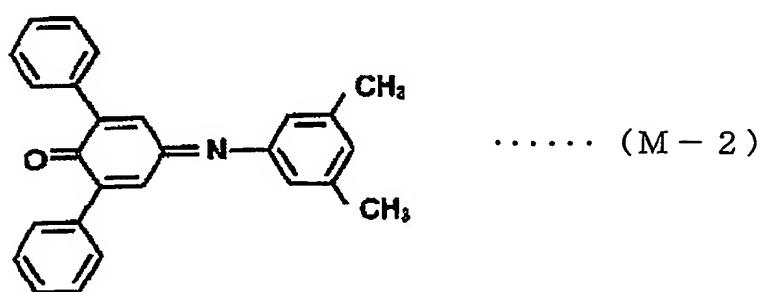
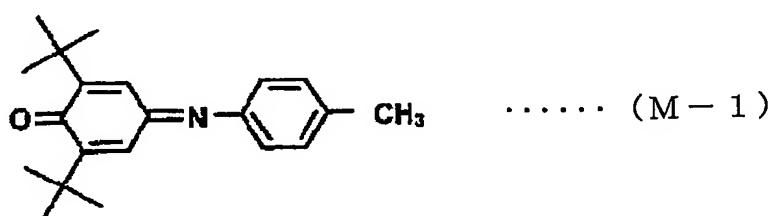
また、下記の構造式 (N) で示されるキノンイミン系の化合物を用いることも好ましい。

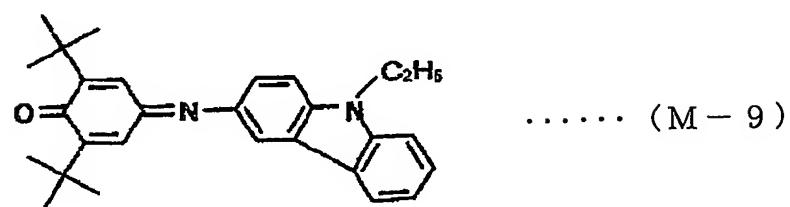
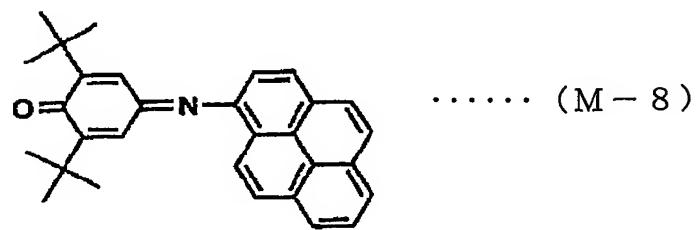
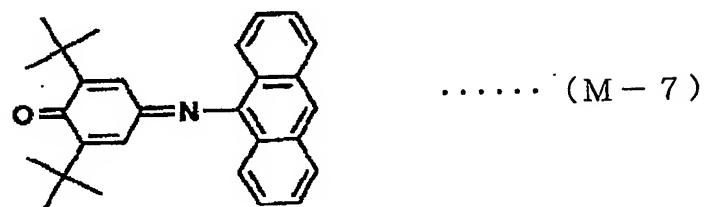
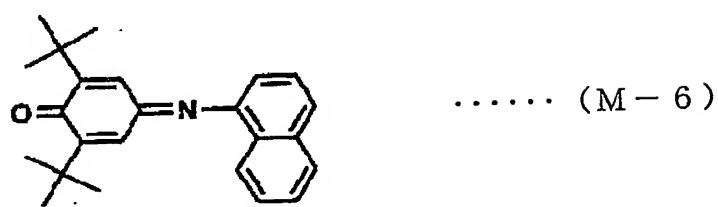
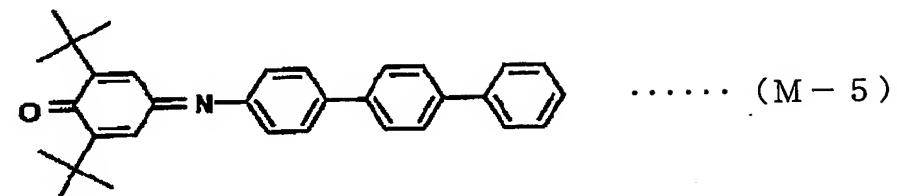
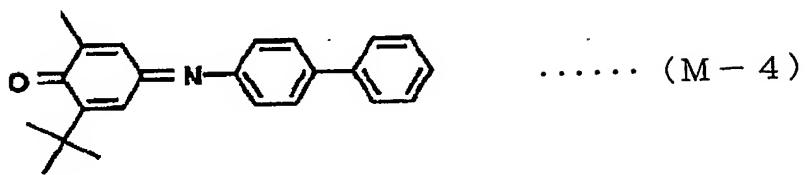
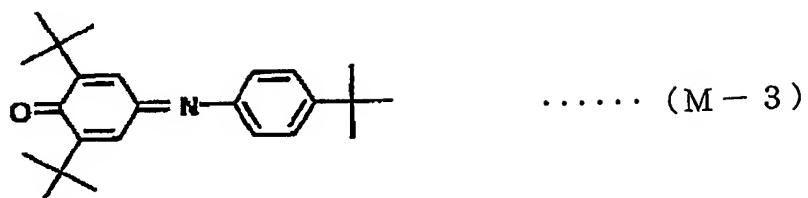


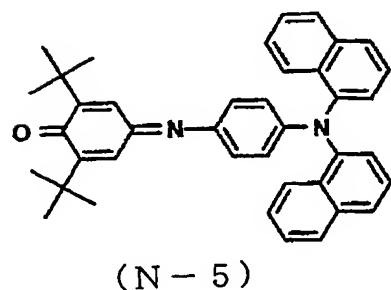
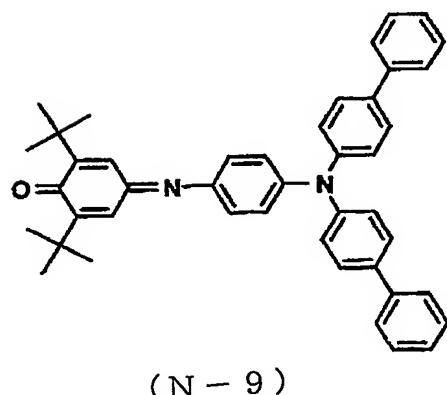
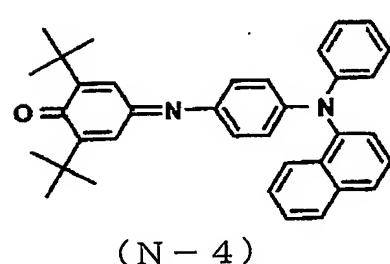
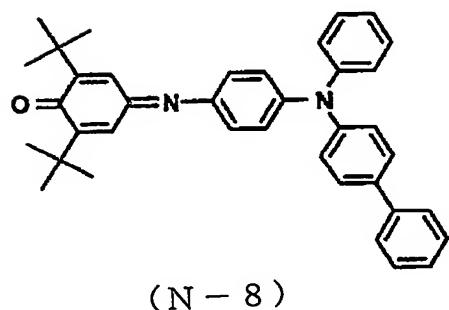
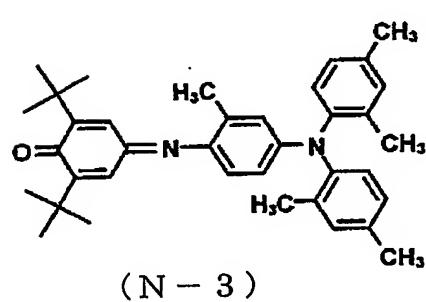
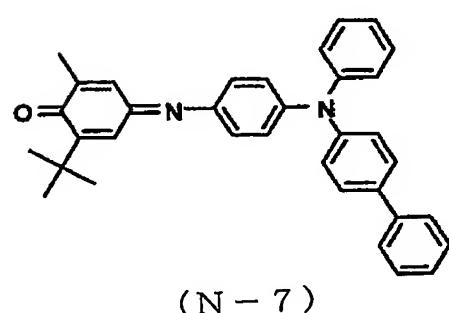
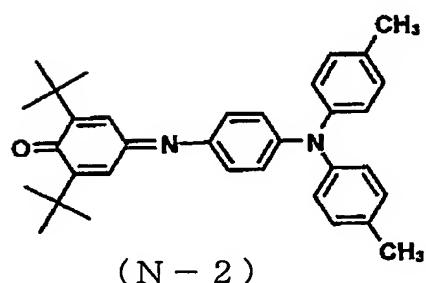
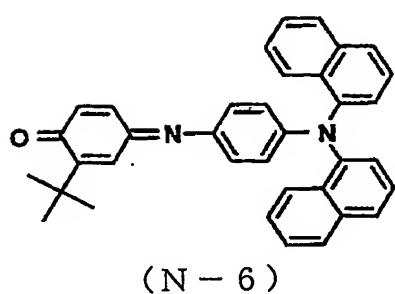
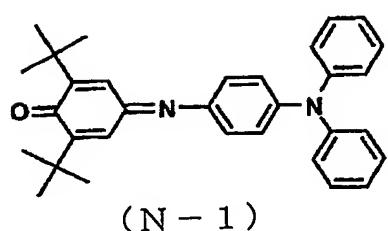
( $R^{39}$ ,  $R^{40}$  は、それぞれ水素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1 から 6 のアルキル基、 $R^{41}$ ,  $R^{42}$ ,  $R^{43}$  はそれぞれ水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1 から 6 のアルキル基、アリール基、環を形成する残基のいずれかを表し、 $i$  は 1 ~ 4 の整数、 $m$ ,  $n$  はそれぞれ 1 ~ 5 の整数を表す。)

上記のキノンイミン系の化合物においては、C=O 基が電子受容性の官能基となり、=N-、もしくはトリフェニルアミン基等が電子供与性の官能基として作用するので、双安定特性を得ることができる。

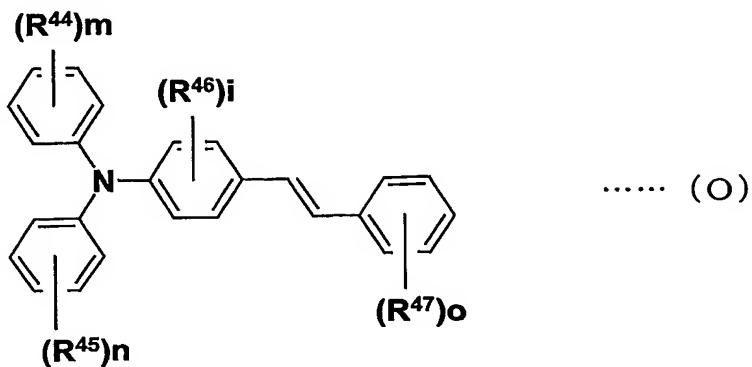
上記構造式 (M) 及び (N) で表されるキノンイミン系の化合物としては、具体的には、例えば、下記の構造式 (M-1) ~ (M-9)、(N-1) ~ (N-9) でそれぞれ示される化合物が挙げられる。







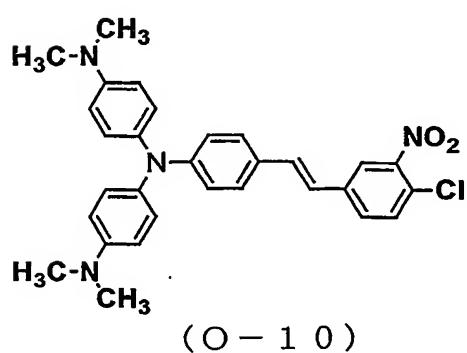
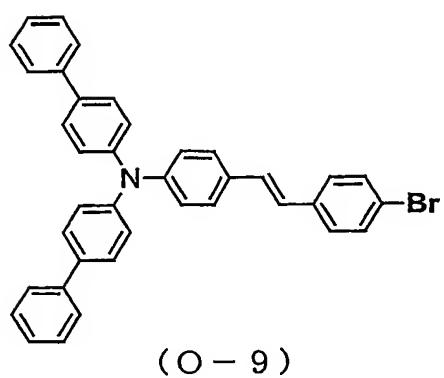
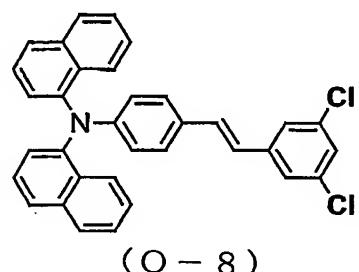
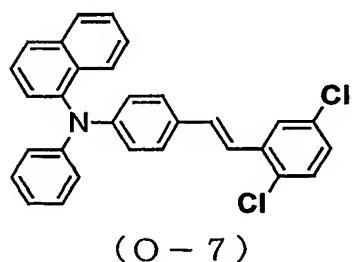
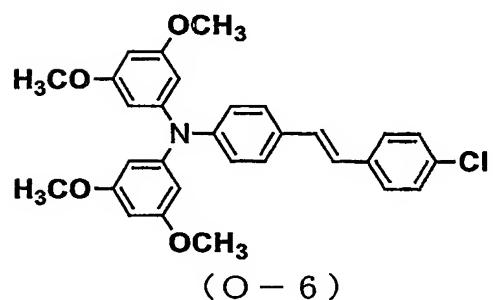
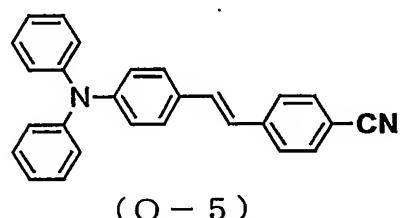
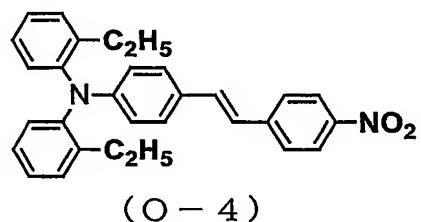
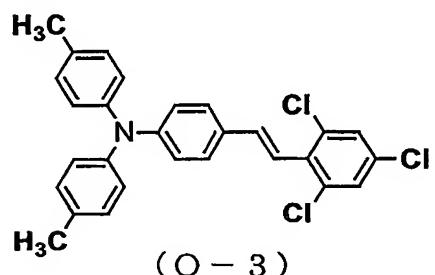
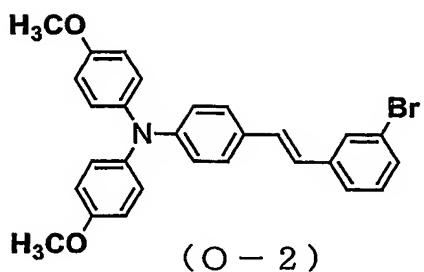
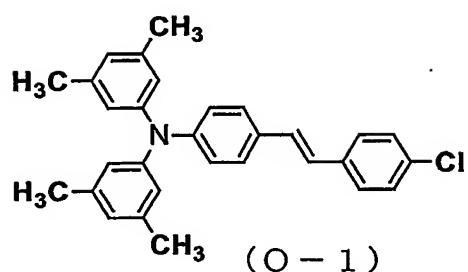
また、下記の構造式 (O) で示されるスチルベン系の化合物を用いることも好ましい。

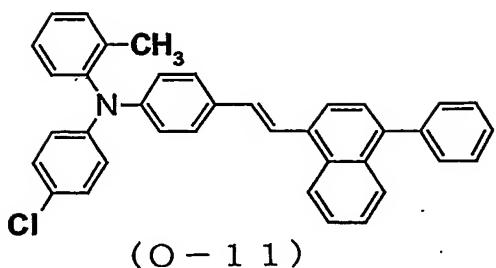


( $R^{44}$  ,  $R^{45}$  ,  $R^{46}$  は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルコキシル基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表し、 $R^{47}$  は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表し、 $m$  ,  $n$  ,  $o$  はそれぞれ 1 ~ 5 の整数を表し、 $i$  は 1 ~ 4 の整数を表す。)

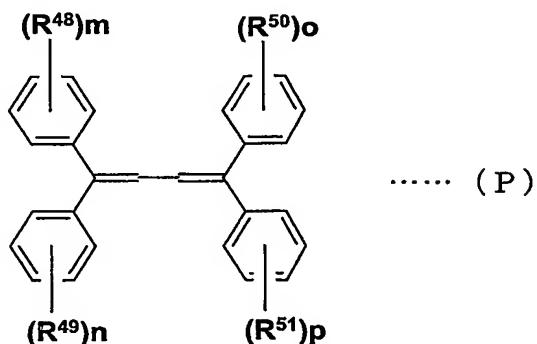
上記のスチルベン系の化合物においては、トリフェニルアミン基等が電子供与性の官能基となり、 $-C_1$  、 $-Br$  、 $-CN$  、 $-NO_2$  基が電子受容性の官能基として作用するので、双安定特性を得ることができる。

このようなスチルベン系の化合物としては、具体的には、例えば、下記の構造式 (O-1) ~ (O-11) で示される化合物が挙げられる。





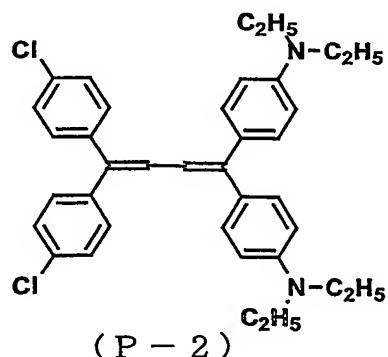
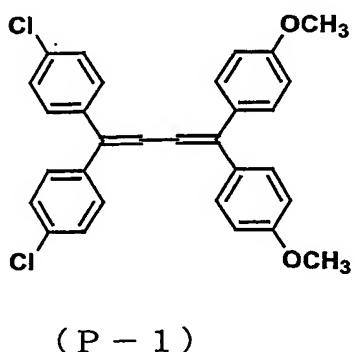
また、下記の構造式 (P) で示されるブタジエン系の化合物を用いることも好ましい。

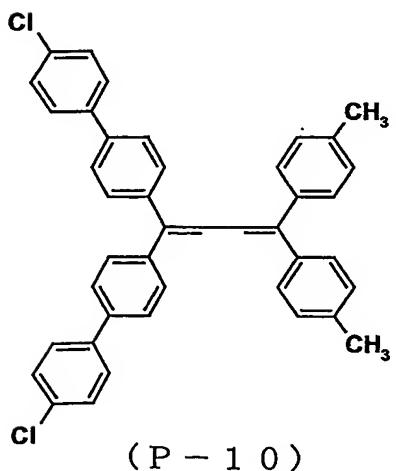
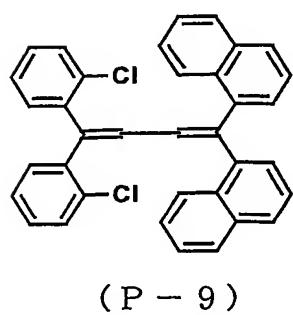
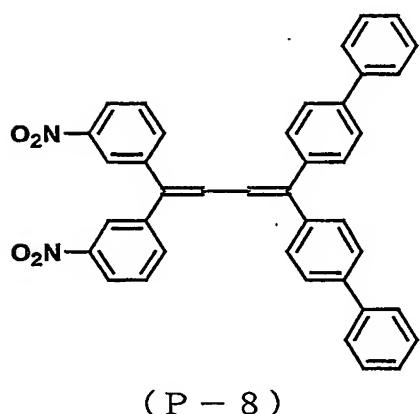
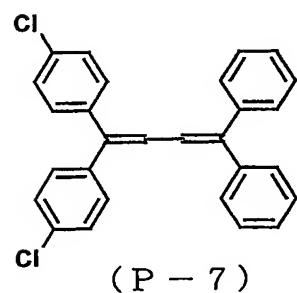
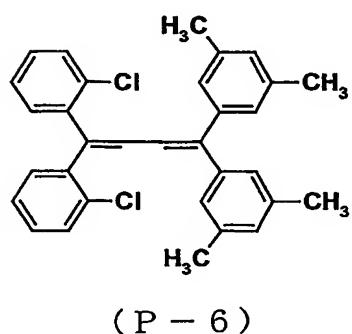
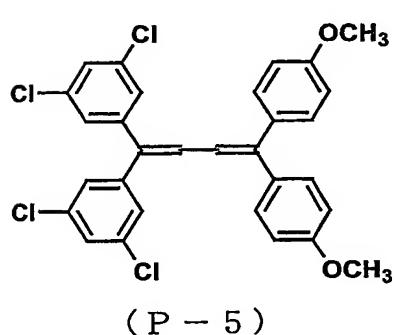
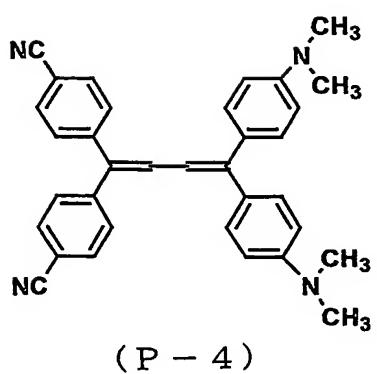
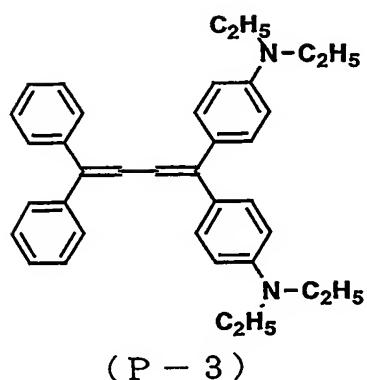


( $R^{48}$  ,  $R^{49}$  は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表し、 $R^{50}$  ,  $R^{51}$  は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルコキシリル基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表す。m, n, o, p はそれぞれ 1 ~ 5 の整数を表す。)

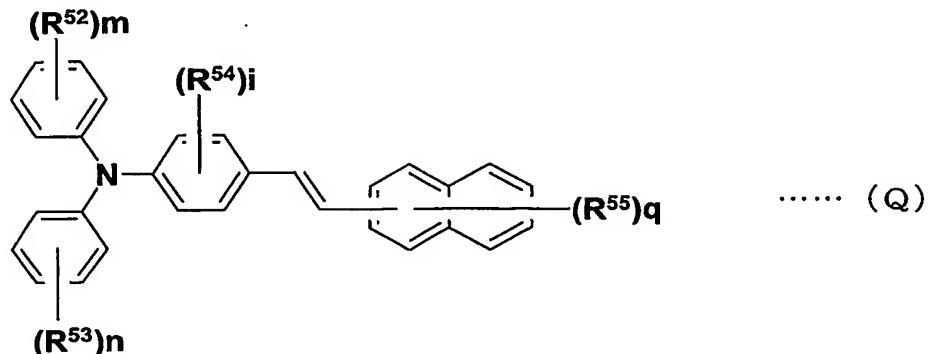
上記のブタジエン系の化合物においては、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$  が電子受容性の官能基となり、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-N(CH_3)_2$  基等が電子供与性の官能基として作用するので、双安定特性を得ることができる。

このようなブタジエン系の化合物としては、具体的には、例えば、下記の構造式 (P-1) ~ (P-10) で示される化合物が挙げられる。





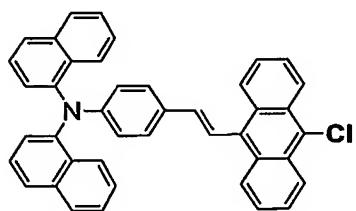
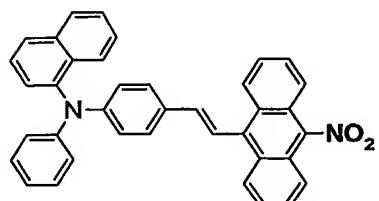
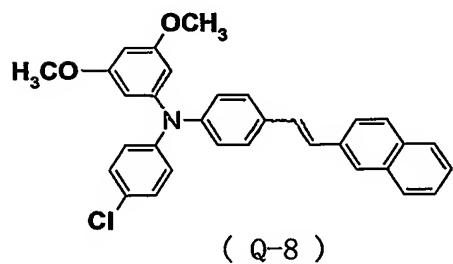
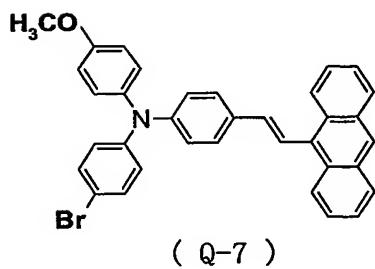
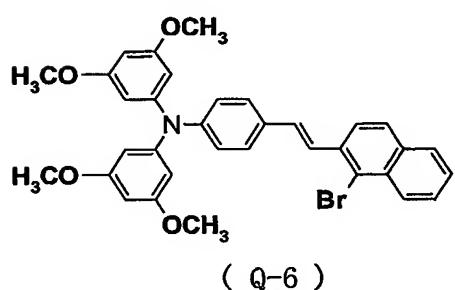
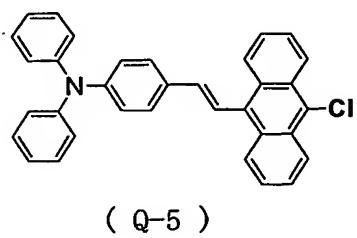
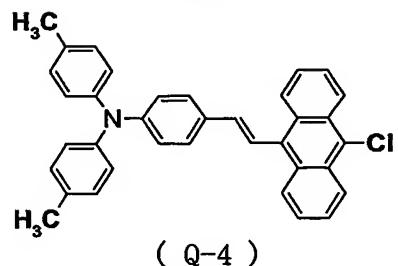
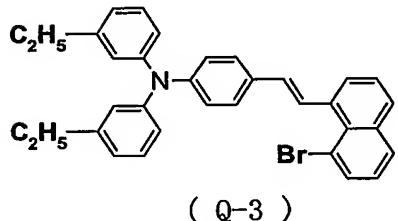
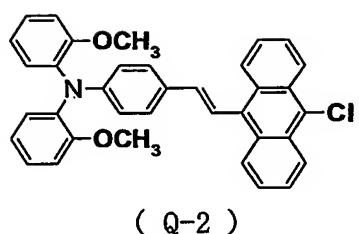
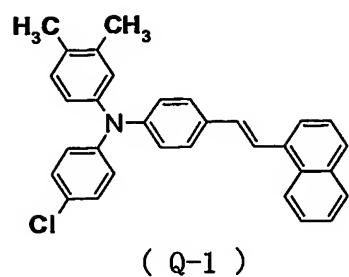
また、下記の構造式 (Q) で示されるスチルベン系の化合物を用いることも好ましい。

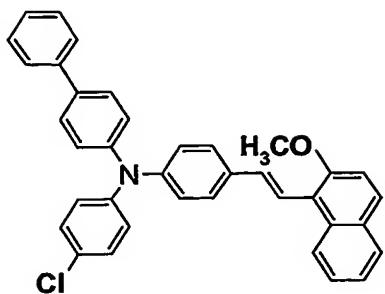


( $R^{52}$ ,  $R^{53}$ ,  $R^{54}$ ,  $R^{55}$  は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルコキシル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい環を形成する残基のいずれかを表し、 $m$ ,  $n$  はそれぞれ 1 ~ 5 の整数を表し、 $i$  は 1 ~ 4 の整数を表し、 $q$  は 1 ~ 9 の整数を表す。)

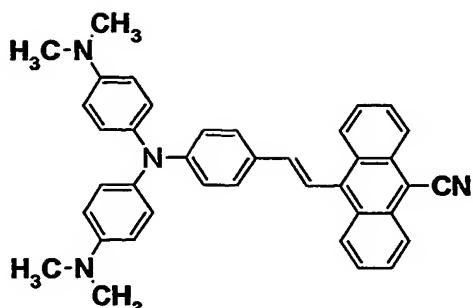
上記のスチルベン系の化合物においては、トリフェニルアミン基等が電子供与性の官能基となり、 $-C_1$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$  基が電子受容性の官能基として作用するので、双安定特性を得ることができる。

このようなスチルベン系の化合物としては、具体的には、例えば、下記の構造式 (Q-1) ~ (Q-14) で示される化合物が挙げられる。

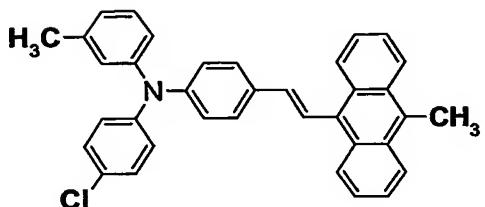




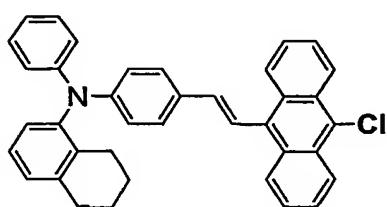
( Q-11 )



( Q-12 )

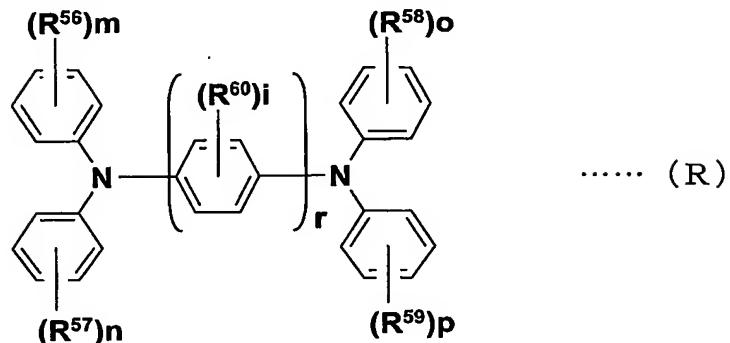


( Q-13 )



( Q-14 )

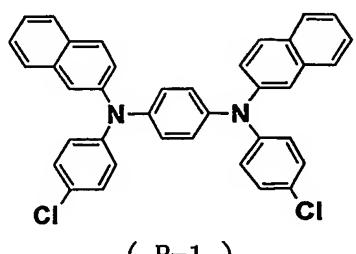
また、下記の構造式 (R) で示されるトリフェニルアミン系の化合物を用いることも好ましい。



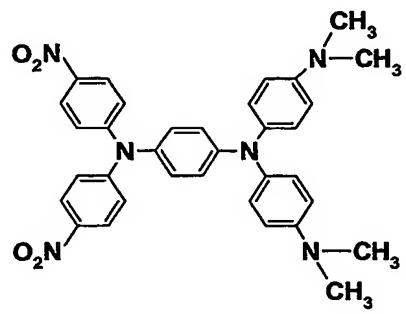
( $R^{56}$ ,  $R^{57}$ ,  $R^{58}$ ,  $R^{59}$ ,  $R^{60}$  は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルコキシリル基、置換基を有してもよいアリール基、環を形成する残基のいずれかを表し、 $m$ ,  $n$ ,  $o$ ,  $p$  はそれぞれ 1 ~ 5 の整数を表し、 $i$  は 1 ~ 4 の整数を表し、 $r$  は 1 ~ 2 の整数を表す。)

上記のトリフェニルアミン系の化合物においては、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$  が電子受容性の官能基となり、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-N(CH_3)_2$  基等が電子供与性の官能基として作用するので、双安定特性を得ることができる。

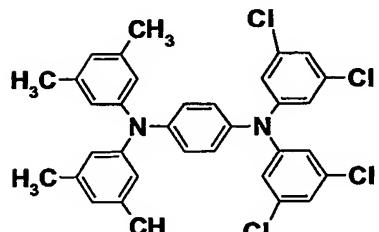
このようなトリフェニルアミン系の化合物としては、具体的には、例えば、下記の構造式 (R-1) ~ (R-27) で示される化合物が挙げられる。



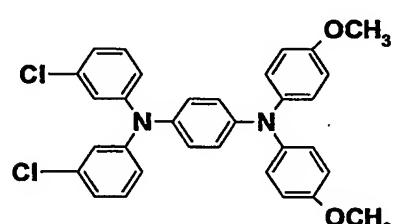
( R-1 )



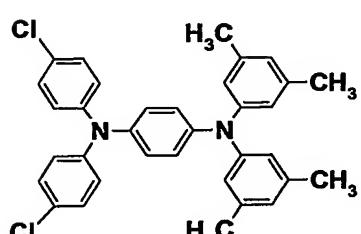
( R-2 )



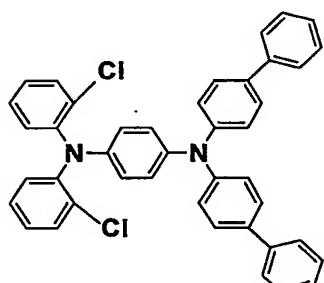
( R-3 )



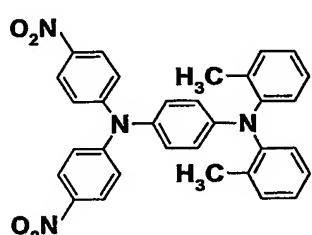
( R-4 )



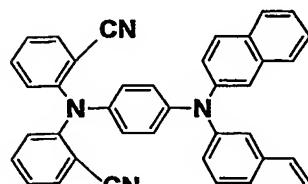
( R-5 )



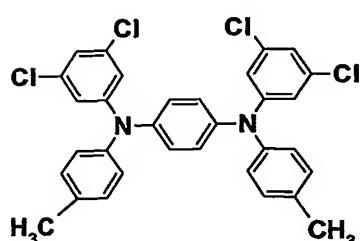
( R-6 )



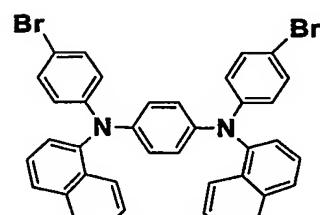
( R-7 )



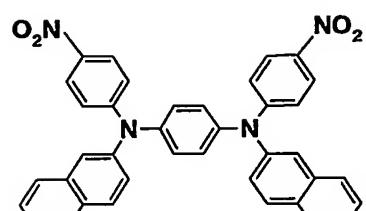
( R-8 )



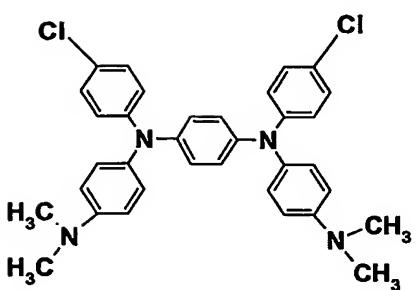
( R-9 )



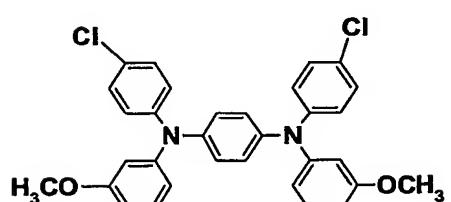
( R-10 )



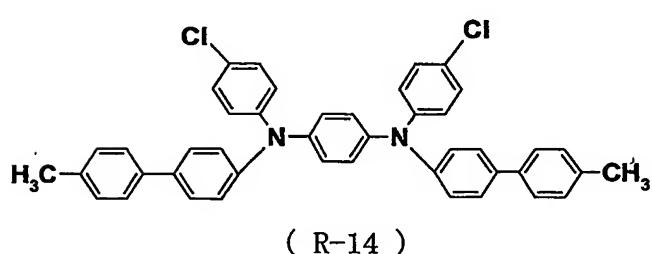
( R-11 )



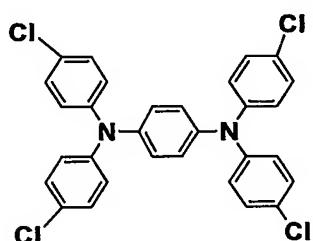
( R-12 )



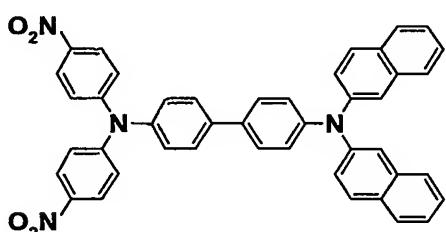
( R-13 )



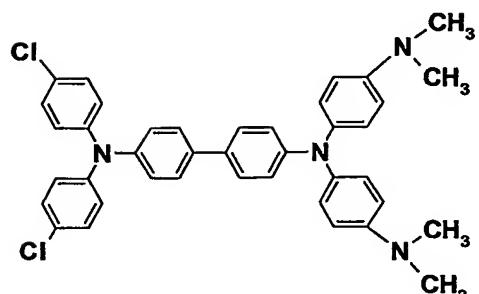
( R-14 )



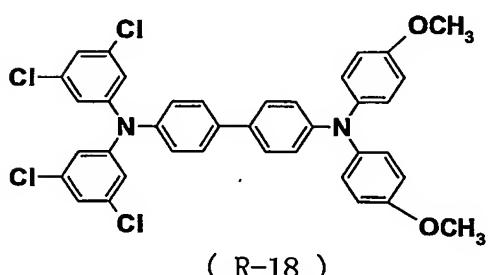
( R-15 )



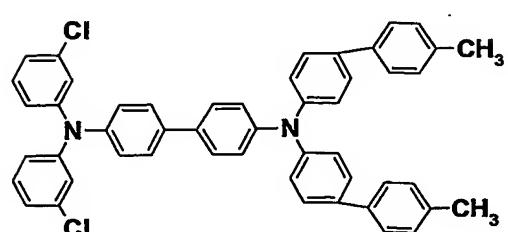
( R-16 )



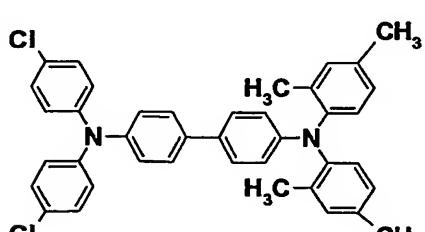
( R-17 )



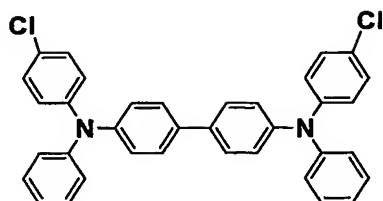
( R-18 )



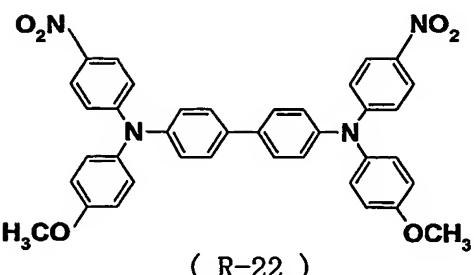
( R-19 )



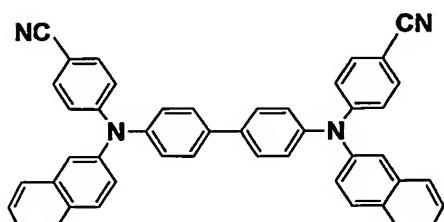
( R-20 )



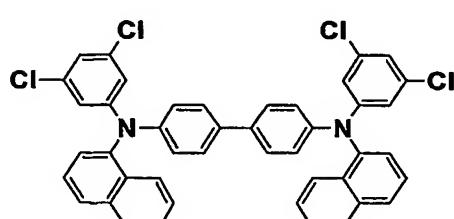
( R-21 )



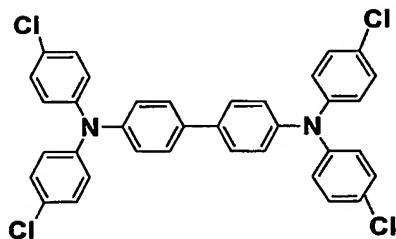
( R-22 )



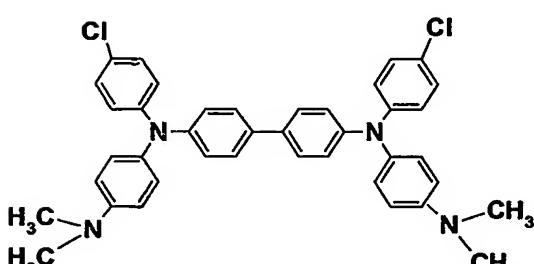
( R-23 )



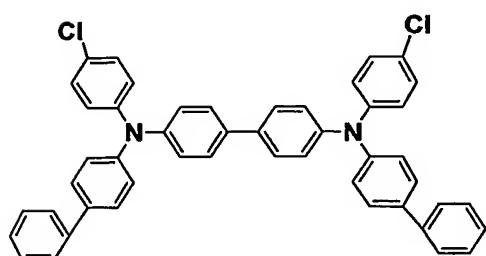
( R-24 )



( R-25 )



( R-26 )



( R-27 )

上記の有機双安定材料は、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b の順に、基板 10 上に順次薄膜として形成されることが好ましい。薄膜を形成する方法としては、電極層 21a、21b としては、真空蒸着法等の従来公知の方法が好ましく用いられ、特に限定されない。

また、双安定材料層 30 の形成方法としては、スピンドルコート法、電解重合法、化学蒸気堆積法 (CVD 法)、単分子膜累積法 (LB 法) 等の有機薄膜の製法が用いられ特に限定されないが、上記の電極層と同じ成膜方法を利用できる、真空蒸着法

を用いることが好ましい。

蒸着時の基板温度は、使用する電極材料及び双安定材料によって適宜選択されるが、電極層 21a、21b の形成においては 0～150°C が好ましく、双安定材料層 30 の形成においては、0～100°C が好ましい。

また、各層の膜厚は、電極層 21a、21b としては 50～200 nm が好ましく、双安定材料層 30 としては 20～150 nm が好ましい。

上記の製造方法によって得られる本発明のスイッチング素子が、双安定特性を示すメカニズムは明らかでないが、従来の 2 成分系材料におけるメカニズムから以下のように類推される。すなわち、ある分子のドナー性官能基と、隣接する他の分子のアクセプタ基が、従来の 2 成分系材料の役割を果たしてカラム構造となり導体化するメカニズムが考えられる。

これにより、单一の分子組成においてドナーとアクセプタの両方の機能を持つので、双安定性を得るために組成のズレが本質的に生じることがなく、安定した双安定特性を得ることができるものと考えられる。

図 2 には、本発明のスイッチング素子の、他の実施形態が示されている。この実施形態においては、双安定材料層 30 内に、更に第 3 電極 22 が設けられた 3 端子素子となっている点が上記の図 1 の実施形態と異なっている。これにより、電極層 21a、21b を付加電流を流す電極として、上記の図 4 1 におけるバイアス Vb を印加し、更に、第 3 電極 22 を、双安定材料層 30 の抵抗状態を制御する電極として、図 4 1 における低閾値電圧 Vth1、又は高閾値電圧 Vth2 を印加することができる。

また、図 3 には、本発明のスイッチング素子の、更に他の実施形態が示されている。この実施形態においては、第 2 電極層 23 上に絶縁層 41 が形成され、さらに絶縁層 41 上には、双安定材料層 31、及び双安定材料層 31 を挟むように両側に電極層 24a、24b が形成され、更に双安定材料層 31 上には、絶縁層 42 と第 4 電極層 25 が順次形成されている 4 端子素子となっている。

このスイッチング素子では、具体的には、例えば、第 3 電極 23 をシリコン基板、絶縁層 41、42 を金属酸化物蒸着膜、電極層 24a、24b、及び第 4 電極 25 をアルミニウム蒸着膜とできる。

そして、電極層 24a、24b を付加電流を流す電極として、上記の図 4 1 にお

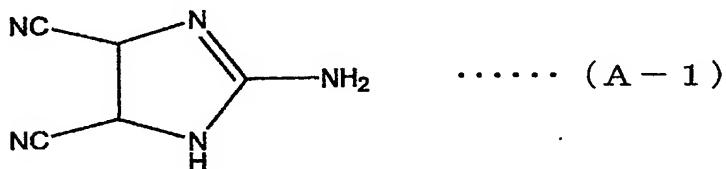
けるバイアスVbを印加し、更に、第3電極23と第4電極25とによって、双安定材料層31に電界をかけることによって、双安定材料層31の抵抗状態を制御することができる。

以下、実施例を用いて、本発明のスイッチング素子について更に詳細に説明する。

### 実施例1

以下の手順で、図1に示すような構成のスイッチング素子を作製した。

基板10としてガラス基板を用い、真空蒸着法により、電極層21aとしてアルミニウムを、双安定材料層30としてアミノイミダゾール系化合物を、電極層21bとしてアルミニウムを順次連続して薄膜を形成し、実施例1のスイッチング素子を形成した。アミノイミダゾール系化合物としては、下記の構造式(A-1)の化合物を用いた。



なお、電極層21a、双安定材料層30、電極層21bは、それぞれ、100nm、80nm、100nmの厚さとなるように成膜した。また、蒸着装置は拡散ポンプ排気で、 $3 \times 10^{-6}$  torrの真空中で行なった。また、アルミニウムの蒸着は、抵抗加熱方式により成膜速度は3Å/sec、アミノイミダゾール系化合物の蒸着は、抵抗加熱方式で成膜速度は2Å/secで行った。各層の蒸着は同一蒸着装置で連続して行い、蒸着中に試料が空気と接触しない条件で行った。

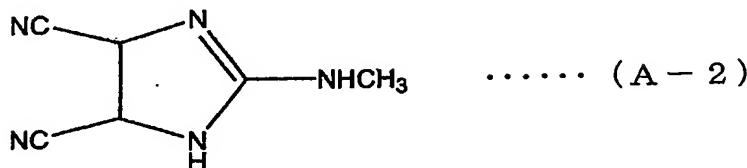
### 実施例2

各蒸着層の厚さを、電極層21a、双安定材料層30、電極層21bが、それぞれ100nm、60nm、100nmの厚さとなるように成膜した以外は、実施例1と同一の条件で、実施例2のスイッチング素子を得た。

### 実施例3

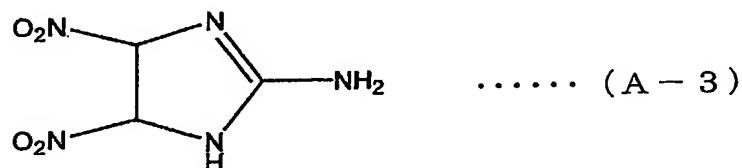
アミノイミダゾール系化合物として、下記の構造式(A-2)の化合物を用い、各蒸着層の厚さを、電極層21a、双安定材料層30、電極層21bが、それぞれ100nm、60nm、100nmの厚さとなるように成膜した以外は、実施例1

と同一の条件で、実施例 3 のスイッチング素子を得た。



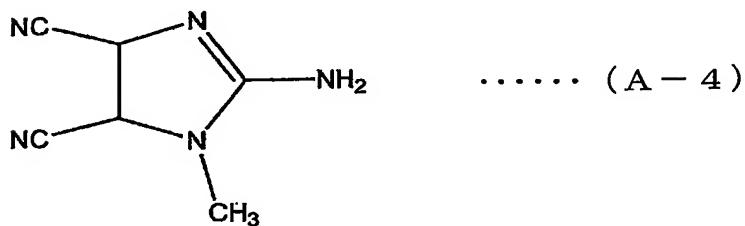
#### 実施例 4

アミノイミダゾール系化合物として、下記の構造式 (A-3) の化合物を用い、各蒸着層の厚さを、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b が、それぞれ 100 nm、100 nm、100 nm の厚さとなるように成膜した以外は、実施例 1 と同一の条件で、実施例 4 のスイッチング素子を得た。



#### 実施例 5

アミノイミダゾール系化合物として、下記の構造式 (A-4) の化合物を用い、各蒸着層の厚さを、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b が、それぞれ 100 nm、60 nm、100 nm の厚さとなるように成膜した以外は、実施例 1 と同一の条件で、実施例 5 のスイッチング素子を得た。



#### 試験例 1

上記の実施例 1～5 のスイッチング素子について、電流－電圧特性を室温環境で測定し、図 4.1 における閾値電圧である、低閾値電圧  $V_{th1}$ 、高閾値電圧  $V_{th2}$  を測定した結果をまとめて表 1 に示す。また、図 4、5 には、それぞれ、実施例 1、2 のスイッチング素子についての電流－電圧特性を示す。

なお、測定条件としては、各スイッチング素子には、100 k $\Omega$  から 1 M $\Omega$  の範

囲の電気抵抗を直列に接続し、ON状態の電流を制限して過電流による素子の損傷を抑制した。

表 1

	V <sub>th1</sub> (V)	V <sub>th2</sub> (V)
実施例1	0.3	3.3
実施例2	0.6	2.3
実施例3	0.5	2.7
実施例4	0.8	5.7
実施例5	0.4	2.5

図4、5の結果より、実施例1、2のスイッチング素子においては高抵抗状態101a、102a、及び低抵抗状態101b、102bの双安定性が得られた。

すなわち、図4の実施例1において、低閾値電圧V<sub>th1</sub>が0.3V以下では、低抵抗状態101bから高抵抗状態101aへ(ON状態からOFF状態へ)遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧V<sub>th2</sub>が3.3V以上では、高抵抗状態101aから低抵抗状態101bへ(OFF状態からON状態へ)遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約10<sup>5</sup>が得られた。

また、図5の実施例2においては、低閾値電圧V<sub>th1</sub>が0.6V以下で、低抵抗状態102bから高抵抗状態102aへ(ON状態からOFF状態へ)遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧V<sub>th2</sub>が2.3V以上では、高抵抗状態102aから低抵抗状態102bへ(OFF状態からON状態へ)遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約10<sup>4</sup>が得られた。

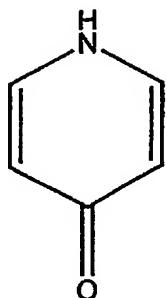
また、この双安定性は実施例1～5のすべてのスイッチング素子で得られ、表1に示すような低閾値電圧V<sub>th1</sub>が0.3～0.8V、及び高閾値電圧V<sub>th2</sub>が2.3～5.7Vである双安定状態が得られた。

### 実施例6

以下の手順で、図1に示すような構成のスイッチング素子を作製した。

基板10としてガラス基板を用い、真空蒸着法により、電極層21aとしてアルミニウムを、双安定材料層30としてγ-ピリドン系の化合物を、電極層21bとしてアルミニウムを順次連続して薄膜を形成し、実施例6のスイッチング素子を形

成した。 $\gamma$ -ピリドン系の化合物としては、下記の構造式（B-1）の化合物を用いた。

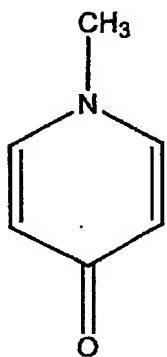


..... (B-1)

なお、電極層21a、双安定材料層30、電極層21bは、それぞれ、100nm、80nm、100nmの厚さとなるように成膜した。また、蒸着装置は拡散ポンプ排気で、 $3 \times 10^{-6}$  torrの真空度で行なった。また、アルミニウムの蒸着は、抵抗加熱方式により成膜速度は3 Å/sec、 $\gamma$ -ピリドン系の化合物の蒸着は、抵抗加熱方式で成膜速度は2 Å/secで行った。各層の蒸着は同一蒸着装置で連続して行い、蒸着中に試料が空気と接触しない条件で行った。

#### 実施例7

$\gamma$ -ピリドン系の化合物として、下記の構造式（B-2）の化合物を用いた以外は、実施例6と同一の条件で、実施例7のスイッチング素子を得た。



..... (B-2)

#### 試験例2

上記の実施例6、7のスイッチング素子について、電流-電圧特性を室温環境で測定した結果を、図6、7に示す。また、上記の図41における閾値電圧である、低閾値電圧Vth1、高閾値電圧Vth2を測定した結果をまとめて表2に示す。

なお、測定条件としては、各スイッチング素子には、100kΩから1MΩの範囲の電気抵抗を直列に接続し、ON状態の電流を制限して過電流による素子の損傷

を抑制した。

表 2

	V <sub>th1</sub> (V)	V <sub>th2</sub> (V)
実施例6	0.2	1.1
実施例7	0.4	1.7

図 6、7、及び表 2 の結果より、実施例 6、7 のスイッチング素子においては高抵抗状態 106a、107a、及び低抵抗状態 106b、107b の双安定性が得られた。

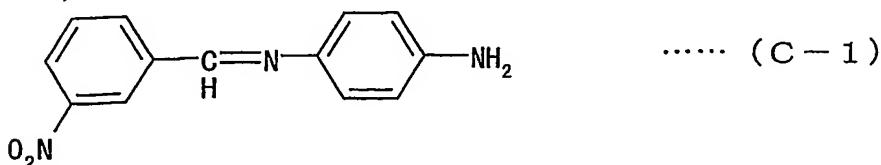
すなわち、図 6 の実施例 6 において、低閾値電圧 V<sub>th1</sub> が 0.2 V 以下では、低抵抗状態 106b から高抵抗状態 106a へ (on 状態から off 状態へ) 遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧 V<sub>th2</sub> が 1.1 V 以上では、高抵抗状態 106a から低抵抗状態 106b へ (off 状態から on 状態へ) 遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約  $3 \times 10^2$  が得られた。

また、図 7 の実施例 7 においては、低閾値電圧 V<sub>th1</sub> が 0.4 V 以下で、低抵抗状態 107b から高抵抗状態 107a へ (on 状態から off 状態へ) 遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧 V<sub>th2</sub> が 1.7 V 以上では、高抵抗状態 107a から低抵抗状態 107b へ (off 状態から on 状態へ) 遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約  $3 \times 10^2$  が得られた。

### 実施例 8

以下の手順で、図 1 に示すような構成のスイッチング素子を作製した。

基板 10 としてガラス基板を用い、真空蒸着法により、電極層 21a としてアルミニウムを、双安定材料層 30 としてイミン系の化合物を、電極層 21b としてアルミニウムを順次連続して薄膜を形成し、実施例 8 のスイッチング素子を形成した。イミン系の化合物としては、下記の構造式 (C-1) の化合物を用いた。

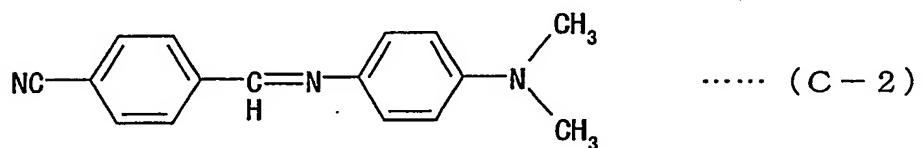


なお、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b は、それぞれ、100 nm

m、80 nm、100 nmの厚さとなるように成膜した。また、蒸着装置は拡散ポンプ排気で、 $3 \times 10^{-6}$  torrの真圧度で行なった。また、アルミニウムの蒸着は、抵抗加熱方式により成膜速度は3 Å/sec、イミン系の化合物の蒸着は、抵抗加熱方式で成膜速度は2 Å/secで行った。各層の蒸着は同一蒸着装置で連続して行い、蒸着中に試料が空気と接触しない条件で行った。

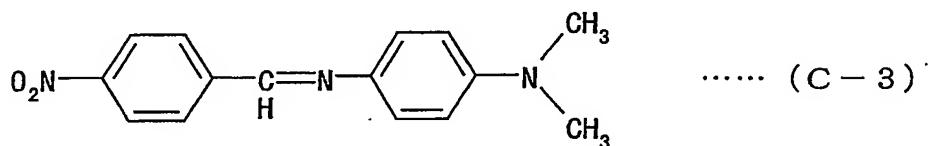
#### 実施例 9

イミン系の化合物として、下記の構造式 (C-2) の化合物を用いた以外は、実施例 8 と同一の条件で、実施例 9 のスイッチング素子を得た。



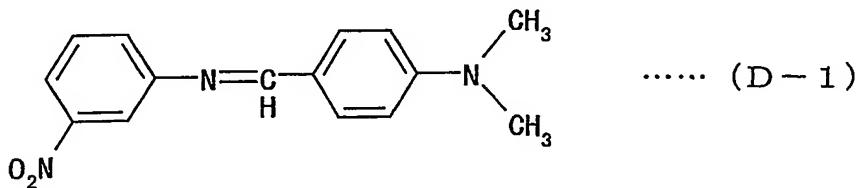
#### 実施例 10

イミン系の化合物として、下記の構造式 (C-3) の化合物を用いた以外は、実施例 8 と同一の条件で、実施例 10 のスイッチング素子を得た。



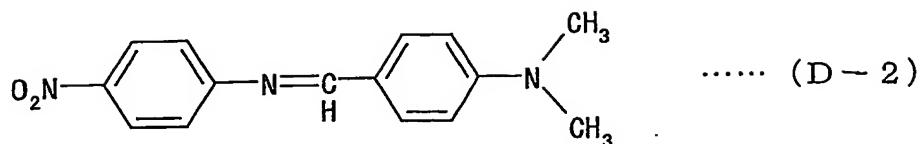
#### 実施例 11

イミン系の化合物として、下記の構造式 (D-1) の化合物を用いた以外は、実施例 8 と同一の条件で、実施例 11 のスイッチング素子を得た。



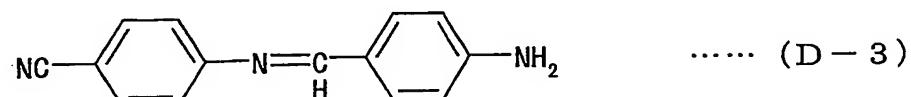
#### 実施例 12

イミン系の化合物として、下記の構造式 (D-2) の化合物を用いた以外は、実施例 8 と同一の条件で、実施例 12 のスイッチング素子を得た。



## 実施例 13

イミン系の化合物として、下記の構造式 (D-3) の化合物を用いた以外は、実施例 8 と同一の条件で、実施例 13 のスイッチング素子を得た。



## 試験例 3

上記の実施例 8 ~ 13 のスイッチング素子について、電流 - 電圧特性を室温環境で測定した結果を、図 8 ~ 13 に示す。また、上記の図 4 1 における閾値電圧である、低閾値電圧  $V_{th1}$ 、高閾値電圧  $V_{th2}$  を測定した結果をまとめて表 3 に示す。

なお、測定条件としては、各スイッチング素子には、 $100\text{ k}\Omega$  から  $1\text{ M}\Omega$  の範囲の電気抵抗を直列に接続し、ON 状態の電流を制限して過電流による素子の損傷を抑制した。

表 3

	$V_{th1}(\text{V})$	$V_{th2}(\text{V})$
実施例8	0.0	2.9
実施例9	0.0	1.3
実施例10	0.9	3.1
実施例11	0.0	1.6
実施例12	0.0	2.4
実施例13	1.0	1.9

図 8 ~ 13 及び表 3 の結果より、実施例 8 ~ 13 のスイッチング素子においては高抵抗状態 108a ~ 113a 及び低抵抗状態 108b ~ 113b の双安定性が得られた。

すなわち、図 8 の実施例 8 において、低閾値電圧  $V_{th1}$  が 0 V 以下では、低抵抗状態 108b から高抵抗状態 108a へ (on 状態から off 状態へ) 遷移して抵

抗値が変化した。また、高閾値電圧  $V_{th2}$  が 2.9 V 以上では、高抵抗状態 108 a から低抵抗状態 108 b へ (off 状態から on 状態へ) 遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約 30 が得られた。

また、図 9 の実施例 9においては、低閾値電圧  $V_{th1}$  が 0 V 以下で、低抵抗状態 109 b から高抵抗状態 109 a へ (on 状態から off 状態へ) 遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧  $V_{th2}$  が 1.3 V 以上では、高抵抗状態 109 a から低抵抗状態 109 b へ (off 状態から on 状態へ) 遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約 120 が得られた。

また、図 10 の実施例 10においては、低閾値電圧  $V_{th1}$  が 0.9 V 以下で、低抵抗状態 110 b から高抵抗状態 110 a へ (on 状態から off 状態へ) 遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧  $V_{th2}$  が 3.1 V 以上では、高抵抗状態 110 a から低抵抗状態 110 b へ (off 状態から on 状態へ) 遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約  $10^4$  が得られた。

また、図 11 の実施例 11においては、低閾値電圧  $V_{th1}$  が 0 V 以下で、低抵抗状態 111 b から高抵抗状態 111 a へ (on 状態から off 状態へ) 遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧  $V_{th2}$  が 1.6 V 以上では、高抵抗状態 111 a から低抵抗状態 111 b へ (off 状態から on 状態へ) 遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約 30 が得られた。

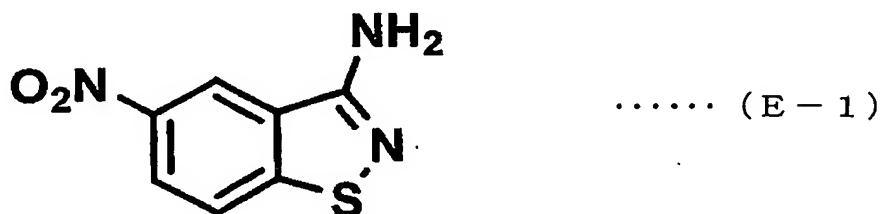
また、図 12 の実施例 12においては、低閾値電圧  $V_{th1}$  が 0 V 以下で、低抵抗状態 112 b から高抵抗状態 112 a へ (on 状態から off 状態へ) 遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧  $V_{th2}$  が 2.4 V 以上では、高抵抗状態 112 a から低抵抗状態 112 b へ (off 状態から on 状態へ) 遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約 20 が得られた。

また、図 13 の実施例 13においては、低閾値電圧  $V_{th1}$  が 1.0 V 以下で、低抵抗状態 113 b から高抵抗状態 113 a へ (on 状態から off 状態へ) 遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧  $V_{th2}$  が 1.9 V 以上では、高抵抗状態 113 a から低抵抗状態 113 b へ (off 状態から on 状態へ) 遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約 300 が得られた。

#### 実施例 14

以下の手順で、図 1 に示すような構成のスイッチング素子を作製した。

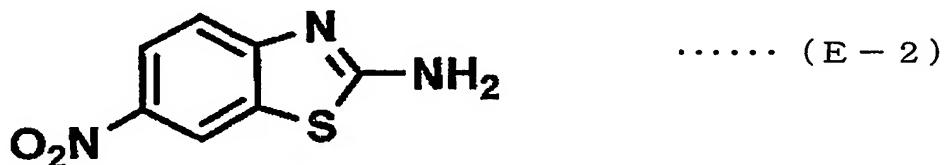
基板 10 としてガラス基板を用い、真空蒸着法により、電極層 21a としてアルミニウムを、双安定材料層 30 として下記の構造式 (E-1) の化合物を、電極層 21b としてアルミニウムを順次連続して薄膜を形成し、実施例 14 のスイッチング素子を形成した。



なお、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b は、それぞれ、100 nm、80 nm、100 nm の厚さとなるように成膜した。また、蒸着装置は拡散ポンプ排気で、 $3 \times 10^{-6}$  torr の真空中で行なった。また、アルミニウムの蒸着は、抵抗加熱方式により成膜速度は 3 Å/sec、構造式 (E-1) の化合物の蒸着は、抵抗加熱方式で成膜速度は 2 Å/sec で行った。各層の蒸着は同一蒸着装置で連続して行い、蒸着中に試料が空気と接触しない条件で行った。

#### 実施例 15

双安定材料層 30 として下記の構造式 (E-2) の化合物を用いた以外は、実施例 14 と同一の条件で、実施例 15 のスイッチング素子を得た。



#### 試験例 4

上記の実施例 14 および 15 のスイッチング素子について、電流-電圧特性を室温環境で測定した結果を、図 14 および 15 に示す。また、上記の図 4-1 における閾値電圧である、低閾値電圧  $V_{th1}$ 、高閾値電圧  $V_{th2}$  を測定した結果をまとめて表 4 に示す。

なお、測定条件としては、各スイッチング素子には、100 kΩ から 1 MΩ の範囲の電気抵抗を直列に接続し、ON 状態の電流を制限して過電流による素子の損傷を抑制した。

表 4

	Vth1(V)	Vth2(V)
実施例14	0.0	0.7
実施例15	0.6	1.4

図14、15及び表4の結果より、実施例14および15のスイッチング素子においては高抵抗状態114a、115a及び低抵抗状態114b、115bの双安定性が得られた。

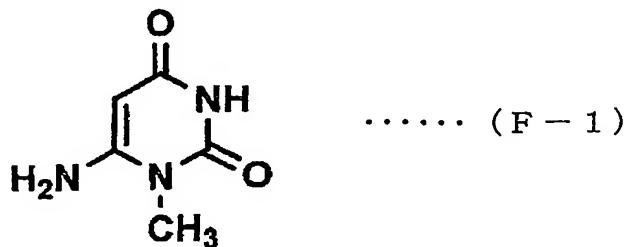
すなわち、図14の実施例14において、低閾値電圧Vth1が0V以下では、低抵抗状態114bから高抵抗状態114aへ(ON状態からOFF状態へ)遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧Vth2が0.7V以上では、高抵抗状態114aから低抵抗状態114bへ(OFF状態からON状態へ)遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約10<sup>3</sup>が得られた。

また、図15の実施例15においては、低閾値電圧Vth1が0.6V以下で、低抵抗状態115bから高抵抗状態115aへ(ON状態からOFF状態へ)遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧Vth2が1.4V以上では、高抵抗状態115aから低抵抗状態115bへ(OFF状態からON状態へ)遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約10<sup>3</sup>が得られた。

#### 実施例16

以下の手順で、図1に示すような構成のスイッチング素子を作製した。

基板10としてガラス基板を用い、真空蒸着法により、電極層21aとしてアルミニウムを、双安定材料層30として下記の構造式(F-1)の化合物(シグマアルドリッヂャパン株式会社製、製品番号34679-9)を、電極層21bとしてアルミニウムを順次連続して薄膜を形成し、実施例16のスイッチング素子を形成した。

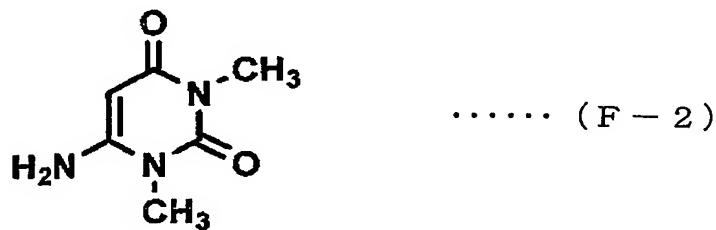


なお、電極層21a、双安定材料層30、電極層21bは、それぞれ、100nm

m、80 nm、100 nmの厚さとなるように成膜した。また、蒸着装置は拡散ポンプ排気で、 $3 \times 10^{-6}$  torrの真圧度で行なった。また、アルミニウムの蒸着は、抵抗加熱方式により成膜速度は3 Å/sec、上記構造式(F-1)の化合物の蒸着は、抵抗加熱方式で成膜速度は2 Å/secで行った。各層の蒸着は同一蒸着装置で連続して行い、蒸着中に試料が空気と接触しない条件で行った。

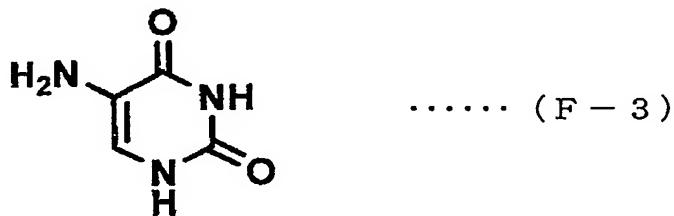
#### 実施例17

双安定材料層30として、下記の構造式(F-2)の化合物(シグマアルドリッヂャパン株式会社製、製品番号A5215-3)を用いた以外は、実施例16と同一の条件で、実施例17のスイッチング素子を得た。



#### 実施例18

双安定材料層30として、下記の構造式(F-3)の化合物(シグマアルドリッヂャパン株式会社製、製品番号85528-6)を用いた以外は、実施例16と同一の条件で、実施例18のスイッチング素子を得た。



#### 試験例5

上記の実施例16～18のスイッチング素子について、電流-電圧特性を室温環境で測定した結果を、図16～18に示す。また、上記の図41における閾値電圧である、低閾値電圧Vth1、高閾値電圧Vth2を測定した結果をまとめて表5に示す。

なお、測定条件としては、各スイッチング素子には、100 kΩから1 MΩの範囲の電気抵抗を直列に接続し、ON状態の電流を制限して過電流による素子の損傷を抑制した。

表 5

	Vth1(V)	Vth2(V)
実施例16	0.0	1.3
実施例17	0.0	1.4
実施例18	0.0	1.3

図16～18及び表5の結果より、実施例16～18のスイッチング素子においては高抵抗状態116a、117a、118a及び低抵抗状態116b、117b、118bの双安定性が得られた。

すなわち、図16の実施例16において、低閾値電圧Vth1が0V以下では、低抵抗状態116bから高抵抗状態116aへ(οn状態からοff状態へ)遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧Vth2が1.3V以上では、高抵抗状態116aから低抵抗状態116bへ(οff状態からοn状態へ)遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約 $3 \times 10^4$ が得られた。

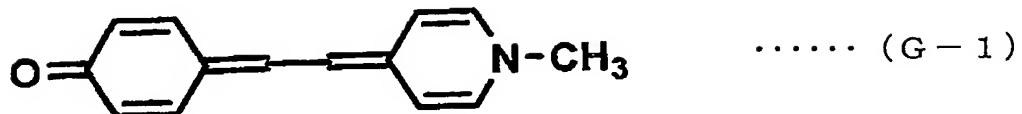
また、図17の実施例17においては、低閾値電圧Vth1が0V以下で、低抵抗状態117bから高抵抗状態117aへ(οn状態からοff状態へ)遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧Vth2が1.4V以上では、高抵抗状態117aから低抵抗状態117bへ(οff状態からοn状態へ)遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約 $3 \times 10^2$ が得られた。

また、図18の実施例18においては、低閾値電圧Vth1が0V以下で、低抵抗状態118bから高抵抗状態118aへ(οn状態からοff状態へ)遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧Vth2が1.3V以上では、高抵抗状態118aから低抵抗状態118bへ(οff状態からοn状態へ)遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約 $10^3$ が得られた。

### 実施例19

以下の手順で、図1に示すような構成のスイッチング素子を作成した。

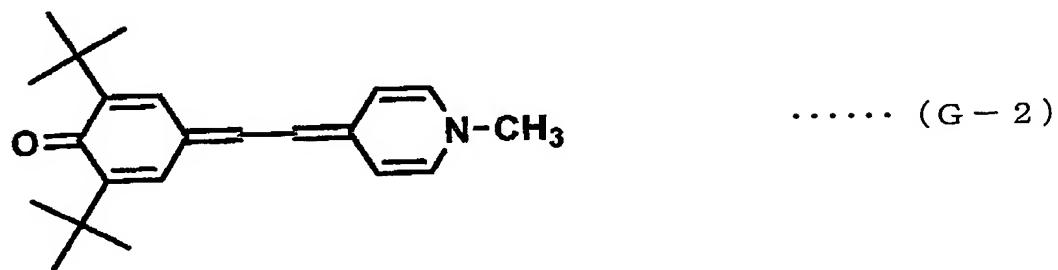
基板10としてガラス基板を用い、真空蒸着法により、電極層21aとしてアルミニウムを、双安定材料層30として構造式(G-1)の化合物(シグマアルドリッヂジャパン株式会社製、製品番号24,772-3)を、電極層21bとしてアルミニウムを順次連続して薄膜を形成し、実施例19のスイッチング素子を形成した。



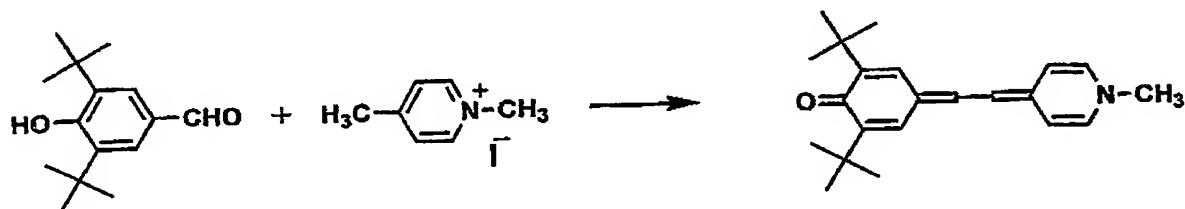
なお、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b は、それぞれ、100 nm、80 nm、100 nm の厚さとなるように成膜した。また、蒸着装置は拡散ポンプ排気で、 $3 \times 10^{-6}$  torr の真空度で行なった。また、アルミニウムの蒸着は、抵抗加熱方式により成膜速度は 3 Å/sec、構造式(G-1)の化合物の蒸着は、抵抗加熱方式で成膜速度は 2 Å/sec で行った。各層の蒸着は同一蒸着装置で連続して行い、蒸着中に試料が空気と接触しない条件で行った。

#### 実施例 20

双安定材料として、下記の構造式 (G-2) の化合物を用い、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b の厚さをそれぞれ、100 nm、80 nm、100 nm となるように成膜した以外は、実施例 19 と同一の条件で、実施例 20 のスイッチング素子を得た。



なお、構造式(G-2)の化合物は下記の手順で合成した。



即ち、1,4-dimethylpyridinium iodide 9.7 g、3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzaldehyde 9.3 g、piperidine 3.7 g をエタノール 100 mL に溶解し、20 時間過熱還流を行う。室温に冷却後、沈殿物をろ別し、0.2M KOH

水溶液 250 mL にけん濁し、70°Cにて加熱攪拌する。沈殿物をろ過し、純水、エタノールで洗浄する。ブタノールから再結晶し、緑色板状結晶 8.4 g (65 %) を得た。

### 試験例 6

上記の実施例 19、20 のスイッチング素子について、電流一電圧特性を室温環境で測定した結果を、図 19～20 に示す。また、上記の図 4 1 における閾値電圧である、低閾値電圧  $V_{th1}$ 、高閾値電圧  $V_{th2}$  を測定した結果をまとめて表 6 に示す。

なお、測定条件としては、各スイッチング素子には、100 kΩ から 1 MΩ の範囲の電気抵抗を直列に接続し、ON 状態の電流を制限して過電流による素子の損傷を抑制した。

表 6

	$V_{th1}$ (V)	$V_{th2}$ (V)
実施例 19	0.0	2.9
実施例 20	0.2	2.4

図 19、20 及び表 6 の結果より、実施例 19、20 のスイッチング素子においては高抵抗状態 119a、120a 及び低抵抗状態 119b、120b の双安定性が得られた。

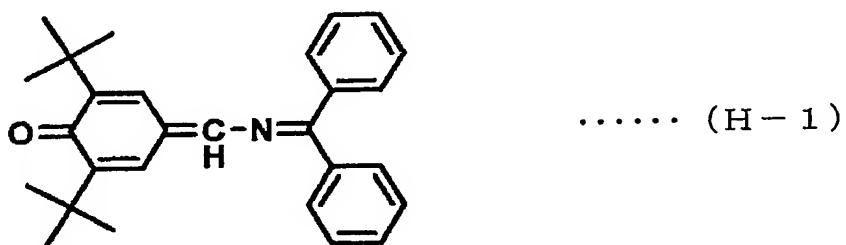
すなわち、図 19 の実施例 19 において、低閾値電圧  $V_{th1}$  が 0 V 以下では、低抵抗状態 119b から高抵抗状態 119a へ (on 状態から off 状態へ) 遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧  $V_{th2}$  が 2.9 V 以上では、高抵抗状態 119a から低抵抗状態 119b へ (off 状態から on 状態へ) 遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約  $10^6$  が得られた。

また、図 20 の実施例 20 においては、低閾値電圧  $V_{th1}$  が 0.2 V 以下で、低抵抗状態 120b から高抵抗状態 120a へ (on 状態から off 状態へ) 遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧  $V_{th2}$  が 2.4 V 以上では、高抵抗状態 120a から低抵抗状態 120b へ (off 状態から on 状態へ) 遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約  $2 \times 10^3$  が得られた。

### 実施例 21

以下の手順で、図 1 に示すような構成のスイッチング素子を作製した。

基板 10 としてガラス基板を用い、真空蒸着法により、電極層 21a としてアルミニウムを、双安定材料層 30 としてイミンキノン系化合物を、電極層 21b としてアルミニウムを順次連続して薄膜を形成し、実施例 21 のスイッチング素子を形成した。イミンキノン系化合物としては、下記の構造式 (H-1) の化合物を用いた。



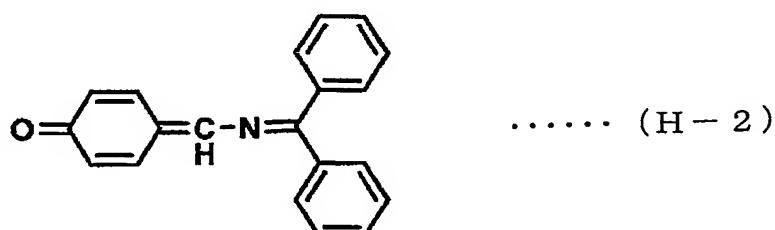
なお、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b は、それぞれ、100 nm、80 nm、100 nm の厚さとなるように成膜した。また、蒸着装置は拡散ポンプ排気で、 $310^{-6}$  torr の真圧度で行なった。また、アルミニウムの蒸着は、抵抗加熱方式により成膜速度は 3 Å/sec、イミンキノン系化合物の蒸着は、抵抗加熱方式で成膜速度は 2 Å/sec で行った。各層の蒸着は同一蒸着装置で連続して行い、蒸着中に試料が空気と接触しない条件で行った。

#### 実施例 2 2

各蒸着層の厚さを、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b が、それぞれ 100 nm、60 nm、100 nm の厚さとなるように成膜した以外は、実施例 21 と同一の条件で、実施例 2 2 のスイッチング素子を得た。

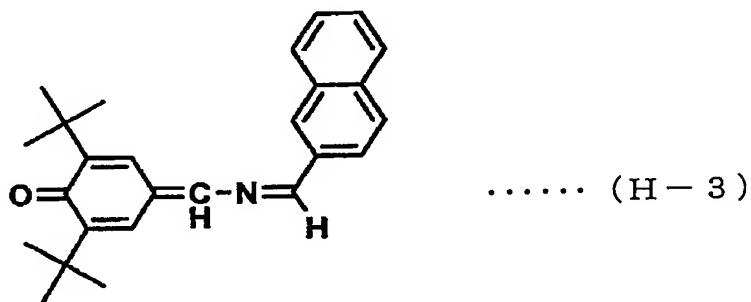
#### 実施例 2 3

イミンキノン系化合物として、下記の構造式 (H-2) の化合物を用い、各蒸着層の厚さを、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b が、それぞれ 100 nm、60 nm、100 nm の厚さとなるように成膜した以外は、実施例 21 と同一の条件で、実施例 2 3 のスイッチング素子を得た。



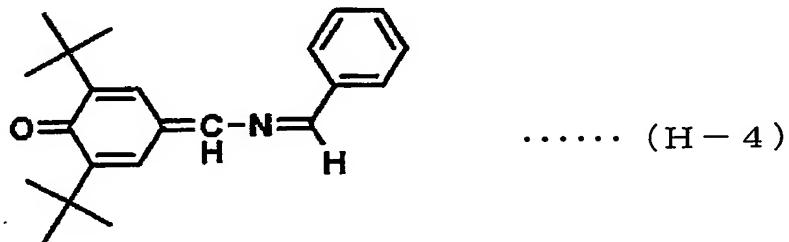
## 実施例 2 4

イミンキノン系化合物として、下記の構造式 (H-3) の化合物を用い、各蒸着層の厚さを、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b が、それぞれ 100 nm、100 nm、100 nm の厚さとなるように成膜した以外は、実施例 21 と同一の条件で、実施例 24 のスイッチング素子を得た。



## 実施例 2 5

イミンキノン系化合物として、下記の構造式 (H-4) の化合物を用い、各蒸着層の厚さを、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b が、それぞれ 100 nm、60 nm、100 nm の厚さとなるように成膜した以外は、実施例 21 と同一の条件で、実施例 25 のスイッチング素子を得た。



## 試験例 7

上記の実施例 21～25 のスイッチング素子について、電流－電圧特性を室温環境で測定し、図 4 1 における閾値電圧である、低閾値電圧  $V_{th1}$ 、高閾値電圧  $V_{th2}$  を測定した結果をまとめて表 7 に示す。また、図 2 1、2 2 には、それぞれ、実施例 21、22 のスイッチング素子についての電流－電圧特性を示す。

なお、測定条件としては、各スイッチング素子には、100 k $\Omega$  から 1 M $\Omega$  の範囲の電気抵抗を直列に接続し、ON 状態の電流を制限して過電流による素子の損傷を抑制した。

表 7

	V <sub>th1</sub> (V)	V <sub>th2</sub> (V)
実施例21	-0.8	1.6
実施例22	-0.9	1.3
実施例23	-0.3	1.3
実施例24	-1.1	2.5
実施例25	-0.9	1.8

図21、22の結果より、実施例21、22のスイッチング素子においては高抵抗状態121a、122a、及び低抵抗状態121b、122bの双安定性が得られた。

すなわち、図21の実施例21において、低閾値電圧V<sub>th1</sub>が-0.8V以下では、低抵抗状態121bから高抵抗状態121aへ(ON状態からOFF状態へ)遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧V<sub>th2</sub>が1.6V以上では、高抵抗状態121aから低抵抗状態121bへ(OFF状態からON状態へ)遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約10<sup>3</sup>が得られた。

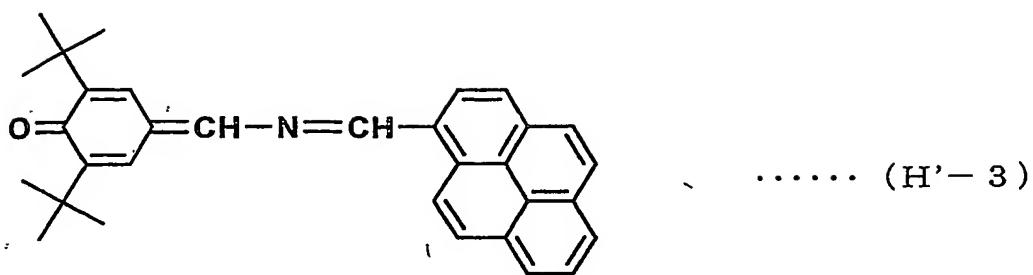
また、図22の実施例22においては、低閾値電圧V<sub>th1</sub>が-0.9V以下で、低抵抗状態122bから高抵抗状態122aへ(ON状態からOFF状態へ)遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧V<sub>th2</sub>が1.3V以上では、高抵抗状態122aから低抵抗状態122bへ(OFF状態からON状態へ)遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約30が得られた。

また、この双安定性は実施例21～25のすべてのスイッチング素子で得られ、表7に示すような低閾値電圧V<sub>th1</sub>が-0.3～-1.1V、及び高閾値電圧V<sub>th2</sub>が1.3～2.5Vである双安定状態が得られた。

### 実施例26

以下の手順で、図1に示すような構成のスイッチング素子を作製した。

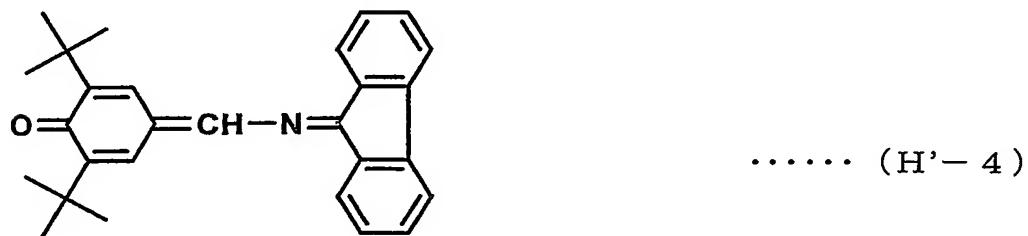
基板10としてガラス基板を用い、真空蒸着法により、電極層21aとしてアルミニウムを、双安定材料層30としてピリドン系化合物を、電極層21bとしてアルミニウムを順次連続して薄膜を形成し、実施例26のスイッチング素子を形成した。イミンキノン系化合物としては、下記の構造式(H'-3)の化合物を用いた。



なお、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b は、それぞれ、100 nm、80 nm、100 nm の厚さとなるように成膜した。また、蒸着装置は拡散ポンプ排気で、 $3 \times 10^{-6}$  torr の真空度で行なった。また、アルミニウムの蒸着は、抵抗加熱方式により成膜速度は 3 Å/sec、ピリドン系化合物の蒸着は、抵抗加熱方式で成膜速度は 2 Å/sec で行った。各層の蒸着は同一蒸着装置で連続して行い、蒸着中に試料が空気と接触しない条件で行った。

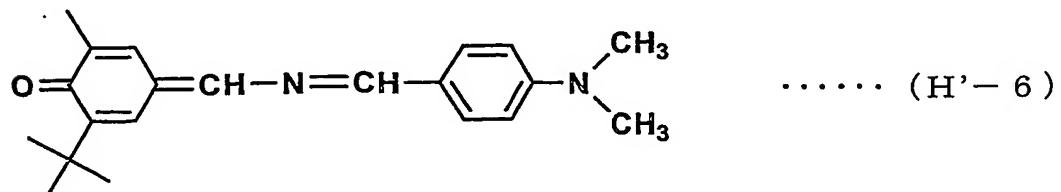
#### 実施例 27

イミンキノン系化合物として、下記の構造式 (H'-4) の化合物を用い、各蒸着層の厚さを、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b が、それぞれ 100 nm、80 nm、100 nm の厚さとなるように、実施例 26 と同一の条件で成膜して、実施例 27 のスイッチング素子を得た。



#### 実施例 28

イミンキノン系化合物として、下記の構造式 (H'-6) の化合物を用い、各蒸着層の厚さを、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b が、それぞれ 100 nm、80 nm、100 nm の厚さとなるように、実施例 26 と同一の条件で成膜して、実施例 28 のスイッチング素子を得た。



## 試験例 8

上記の実施例 26～28 のスイッチング素子について、電流－電圧特性を室温環境で測定し、図 41 における閾値電圧である、低閾値電圧  $V_{th1}$ 、高閾値電圧  $V_{th2}$  を測定した結果をまとめて表 8 に示す。また、図 23、24 には、それぞれ、実施例 26、27 のスイッチング素子についての電流－電圧特性を示す。

表 8

	$V_{th1}$ (V)	$V_{th2}$ (V)
実施例 26	0.1	1.5
実施例 27	-0.6	2.0
実施例 28	-0.5	1.8

図 23、24 の結果より、実施例 26、27 のスイッチング素子においては高抵抗状態 126a、127a、及び低抵抗状態 126b、127b の双安定性が得られた。

すなわち、図 23 の実施例 26において、低閾値電圧  $V_{th1}$  が 0.1V 以下では、低抵抗状態 126b から高抵抗状態 126a へ (on 状態から off 状態へ) 遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧  $V_{th2}$  が 1.5V 以上では、高抵抗状態 126a から低抵抗状態 126b へ (off 状態から on 状態へ) 遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約  $3 \times 10^2$  が得られた。

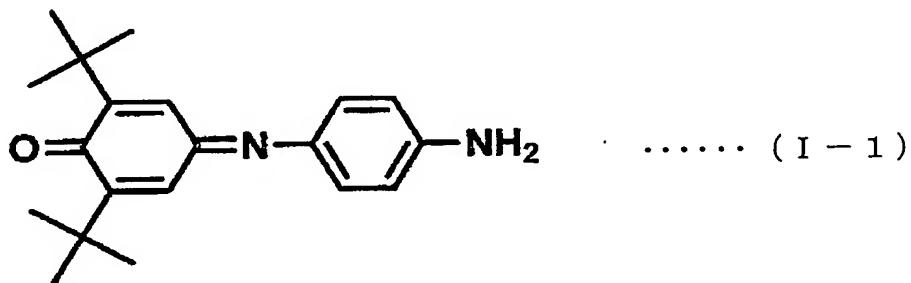
また、図 24 の実施例 27においては、低閾値電圧  $V_{th1}$  が -0.6V 以下で、低抵抗状態 127b から高抵抗状態 127a へ (on 状態から off 状態へ) 遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧  $V_{th2}$  が 2.0V 以上では、高抵抗状態 127a から低抵抗状態 127b へ (off 状態から on 状態へ) 遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約  $10^2$  が得られた。

また、この双安定性は実施例 26～28 のすべてのスイッチング素子で得られ、表 8 に示すような低閾値電圧  $V_{th1}$  が 0.1～-0.6V、及び高閾値電圧  $V_{th2}$  が 1.5～2.0V である双安定状態が得られた。

## 実施例 29

以下の手順で、図 1 に示すような構成のスイッチング素子を作製した。

基板 10 としてガラス基板を用い、真空蒸着法により、電極層 21a としてアルミニウムを、双安定材料層 30 としてキノンイミン系化合物を、電極層 21b としてアルミニウムを順次連続して薄膜を形成し、実施例 29 のスイッチング素子を形成した。キノンイミン系化合物としては、下記の構造式 (I-1) の化合物を用いた。



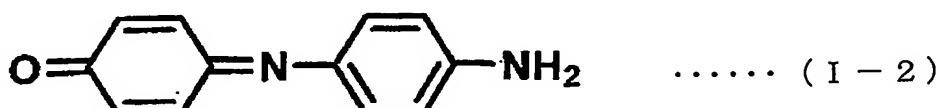
なお、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b は、それぞれ、100 nm、80 nm、100 nm の厚さとなるように成膜した。また、蒸着装置は拡散ポンプ排気で、 $3 \times 10^{-6}$  torr の真空中で行なった。また、アルミニウムの蒸着は、抵抗加熱方式により成膜速度は 3 Å/sec、キノンイミン系化合物の蒸着は、抵抗加熱方式で成膜速度は 2 Å/sec で行った。各層の蒸着は同一蒸着装置で連続して行い、蒸着中に試料が空気と接触しない条件で行った。

### 実施例 30

各蒸着層の厚さを、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b が、それぞれ 100 nm、60 nm、100 nm の厚さとなるように成膜した以外は、実施例 29 と同一の条件で、実施例 30 のスイッチング素子を得た。

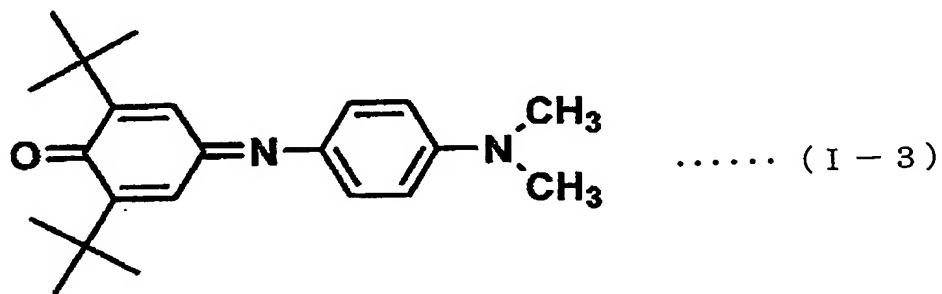
### 実施例 31

キノンイミン系化合物として、下記の構造式 (I-2) の化合物を用い、各蒸着層の厚さを、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b が、それぞれ 100 nm、60 nm、100 nm の厚さとなるように成膜した以外は、実施例 29 と同一の条件で、実施例 31 のスイッチング素子を得た。



## 実施例 3 2

キノンイミン系化合物として、下記の構造式 (I-3) の化合物を用い、各蒸着層の厚さを、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b が、それぞれ 100 nm、100 nm、100 nm の厚さとなるように成膜した以外は、実施例 29 と同一の条件で、実施例 31 のスイッチング素子を得た。



## 試験例 9

上記の実施例 29～32 のスイッチング素子について、電流－電圧特性を室温環境で測定し、図 4 1 における閾値電圧である、低閾値電圧  $V_{th1}$ 、高閾値電圧  $V_{th2}$  を測定した結果をまとめて表 9 に示す。また、図 2 5、2 6 には、それぞれ、実施例 29、30 のスイッチング素子についての電流－電圧特性を示す。

なお、測定条件としては、各スイッチング素子には、100 k $\Omega$  から 1 M $\Omega$  の範囲の電気抵抗を直列に接続し、ON 状態の電流を制限して過電流による素子の損傷を抑制した。

表 9

	$V_{th1}$ (V)	$V_{th2}$ (V)
実施例 29	1.0	2.9
実施例 30	0.7	2.3
実施例 31	0.5	2.1
実施例 32	0.9	3.5

図 2 5、2 6 の結果より、実施例 29、30 のスイッチング素子においては高抵抗状態 129a、130a、及び低抵抗状態 129b、130b の双安定性が得られた。

すなわち、図 2 5 の実施例 29において、低閾値電圧  $V_{th1}$  が 1.0 V 以下では、

低抵抗状態 129b から高抵抗状態 129a へ (on 状態から off 状態へ) 遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧  $V_{th2}$  が 2.9V 以上では、高抵抗状態 129a から低抵抗状態 129b へ (off 状態から on 状態へ) 遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約  $10^5$  が得られた。

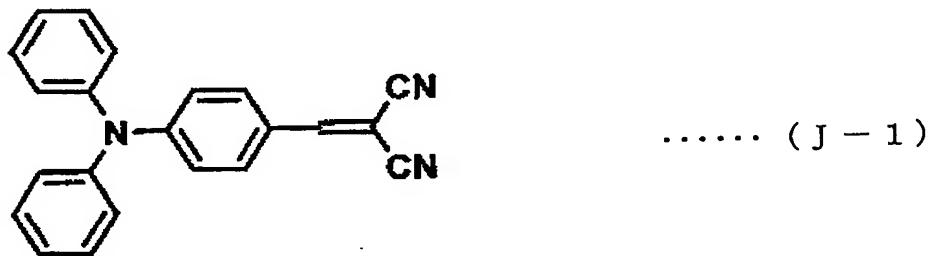
また、図 26 の実施例 30においては、低閾値電圧  $V_{th1}$  が 0.7V 以下で、低抵抗状態 130b から高抵抗状態 130a へ (on 状態から off 状態へ) 遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧  $V_{th2}$  が 2.3V 以上では、高抵抗状態 130a から低抵抗状態 130b へ (off 状態から on 状態へ) 遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約  $10^5$  が得られた。

また、この双安定性は実施例 29～32 のすべてのスイッチング素子で得られ、表 9 に示すような低閾値電圧  $V_{th1}$  が 0.5～1.0V、及び高閾値電圧  $V_{th2}$  が 2.1～3.5V である双安定状態が得られた。

### 実施例 33

以下の手順で、図 1 に示すような構成のスイッチング素子を作製した。

基板 10 としてガラス基板を用い、真空蒸着法により、電極層 21a としてアルミニウムを、双安定材料層 30 としてジシアノ系化合物を、電極層 21b としてアルミニウムを順次連続して薄膜を形成し、実施例 33 のスイッチング素子を形成した。ジシアノ系化合物としては、下記の構造式 (J-1) の化合物を用いた。



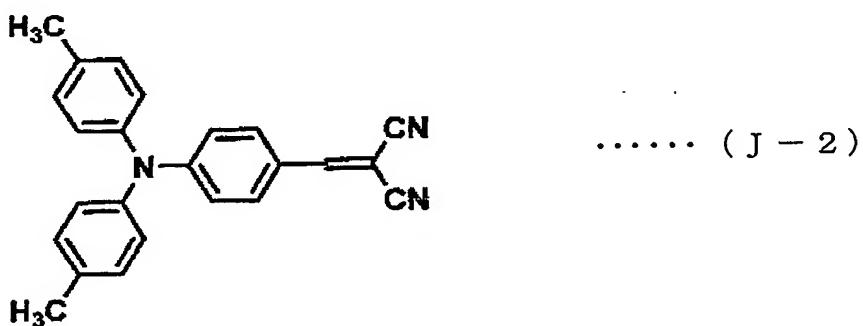
なお、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b は、それぞれ、100nm、80nm、100nm の厚さとなるように成膜した。また、蒸着装置は拡散ポンプ排気で、 $3 \times 10^{-6}$  torr の真空度で行なった。また、アルミニウムの蒸着は、抵抗加熱方式により成膜速度は 3 Å/sec、ジシアノ系化合物の蒸着は、抵抗加熱方式で成膜速度は 2 Å/sec で行った。各層の蒸着は同一蒸着装置で連続して行い、蒸着中に試料が空気と接触しない条件で行った。

## 実施例 3 4

各蒸着層の厚さを、電極層 21 a、双安定材料層 30、電極層 21 b が、それぞれ 100 nm、60 nm、100 nm の厚さとなるように成膜した以外は、実施例 3 3 と同一の条件で、実施例 3 4 のスイッチング素子を得た。

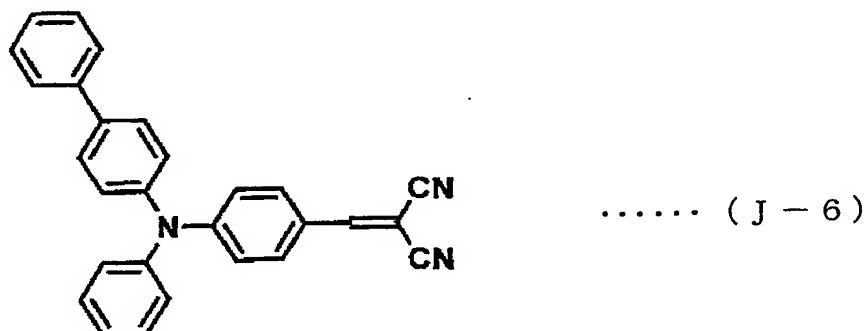
## 実施例 3 5

ジシアノ系化合物として、下記の構造式 (J-2) の化合物を用い、各蒸着層の厚さを、電極層 21 a、双安定材料層 30、電極層 21 b が、それぞれ 100 nm、80 nm、100 nm の厚さとなるように、実施例 3 3 と同一の条件で成膜して、実施例 3 5 のスイッチング素子を得た。



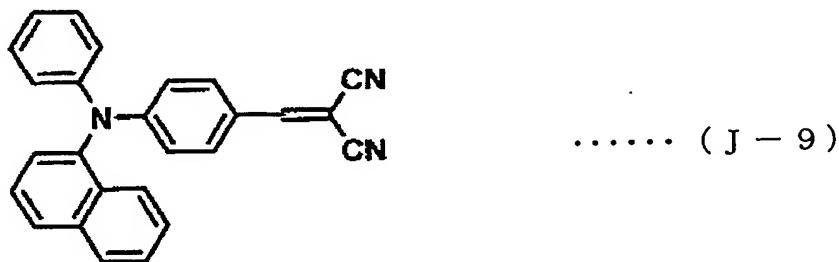
## 実施例 3 6

ジシアノ系化合物として、下記の構造式 (J-6) の化合物を用い、各蒸着層の厚さを、電極層 21 a、双安定材料層 30、電極層 21 b が、それぞれ 100 nm、80 nm、100 nm の厚さとなるように、実施例 3 3 と同一の条件で成膜して、実施例 3 6 のスイッチング素子を得た。



## 実施例 3 7

ジシアノ系化合物として、下記の構造式（J-9）の化合物を用い、各蒸着層の厚さを、電極層21a、双安定材料層30、電極層21bが、それぞれ100nm、80nm、100nmの厚さとなるように、実施例33と同一の条件で成膜して、実施例37のスイッチング素子を得た。



#### 試験例10

上記の実施例33～37のスイッチング素子について、電流一電圧特性を室温環境で測定し、図41における閾値電圧である、低閾値電圧Vth1、高閾値電圧Vth2を測定した結果をまとめて表10に示す。また、図27、28には、それぞれ、実施例33、34のスイッチング素子についての電流一電圧特性を示す。

なお、測定条件としては、各スイッチング素子には、100kΩから1MΩの範囲の電気抵抗を直列に接続し、ON状態の電流を制限して過電流による素子の損傷を抑制した。

表10

	Vth1(V)	Vth2(V)
実施例33	-1.1	1.2
実施例34	-0.6	1.1
実施例35	-0.7	1.3
実施例36	-1.3	1.7
実施例37	-1.4	2.1

図27、28の結果より、実施例33、34のスイッチング素子においては高抵抗状態133a、134a、及び低抵抗状態133b、134bの双安定性が得られた。

すなわち、図27の実施例33において、低閾値電圧Vth1が-1.1V以下で

は、低抵抗状態 133b から高抵抗状態 133a へ (on 状態から off 状態へ) 遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧  $V_{th2}$  が 1.2 V 以上では、高抵抗状態 133a から低抵抗状態 133b へ (off 状態から on 状態へ) 遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約  $10^5$  が得られた。

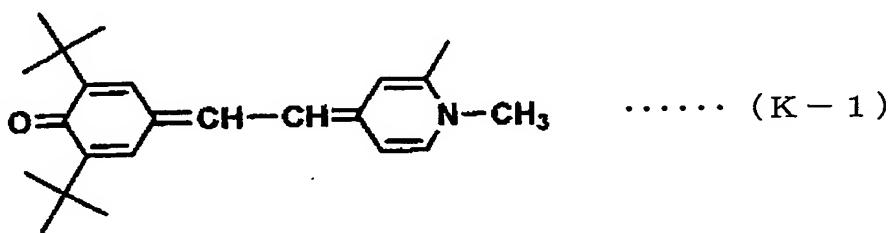
また、図 28 の実施例 34においては、低閾値電圧  $V_{th1}$  が -0.6 V 以下で、低抵抗状態 134b から高抵抗状態 134a へ (on 状態から off 状態へ) 遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧  $V_{th2}$  が 1.1 V 以上では、高抵抗状態 134a から低抵抗状態 134b へ (off 状態から on 状態へ) 遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約  $10^4$  が得られた。

また、この双安定性は実施例 33～37 のすべてのスイッチング素子で得られ、表 10 に示すような低閾値電圧  $V_{th1}$  が -0.6～-1.4 V、及び高閾値電圧  $V_{th2}$  が 1.1～2.1 V である双安定状態が得られた。

### 実施例 38

以下の手順で、図 1 に示すような構成のスイッチング素子を作製した。

基板 10 としてガラス基板を用い、真空蒸着法により、電極層 21a としてアルミニウムを、双安定材料層 30 としてピリドン系化合物を、電極層 21b としてアルミニウムを順次連続して薄膜を形成し、実施例 38 のスイッチング素子を形成した。ピリドン系化合物としては、下記の構造式 (K-1) の化合物を用いた。



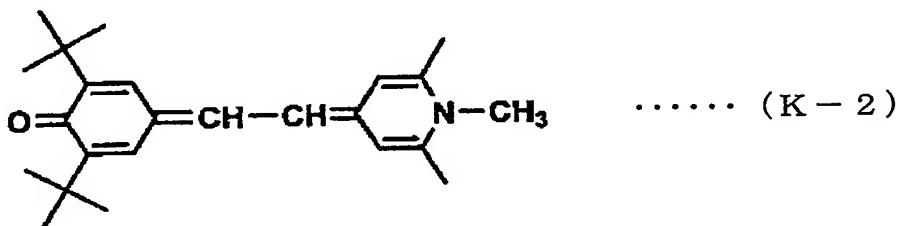
なお、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b は、それぞれ、100 nm、80 nm、100 nm の厚さとなるように成膜した。また、蒸着装置は拡散ポンプ排気で、 $3 \times 10^{-6}$  torr の真空中で行なった。また、アルミニウムの蒸着は、抵抗加熱方式により成膜速度は  $3 \text{ \AA/sec}$ 、ピリドン系化合物の蒸着は、抵抗加熱方式で成膜速度は  $2 \text{ \AA/sec}$  で行った。各層の蒸着は同一蒸着装置で連続して行い、蒸着中に試料が空気と接触しない条件で行った。

## 実施例 3 9

各蒸着層の厚さを、電極層 21 a、双安定材料層 30、電極層 21 b が、それぞれ 100 nm、60 nm、100 nm の厚さとなるように成膜した以外は、実施例 38 と同一の条件で、実施例 39 のスイッチング素子を得た。

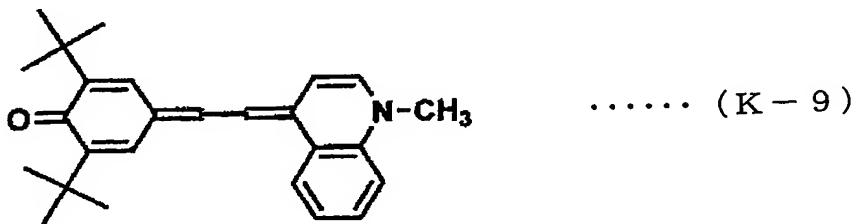
## 実施例 4 0

ピリドン系化合物として、下記の構造式 (K-2) の化合物を用い、各蒸着層の厚さを、電極層 21 a、双安定材料層 30、電極層 21 b が、それぞれ 100 nm、80 nm、100 nm の厚さとなるように、実施例 38 と同一の条件で成膜して、実施例 40 のスイッチング素子を得た。



## 実施例 4 1

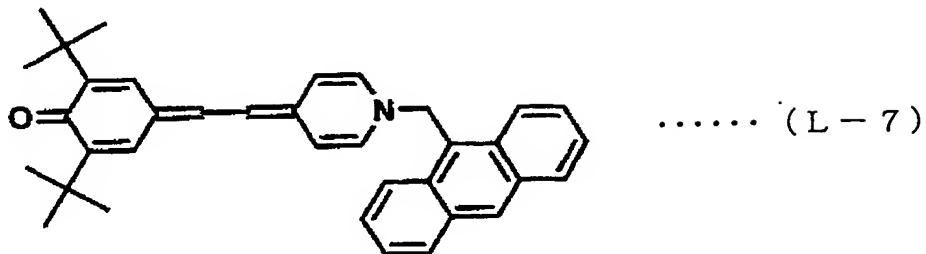
ピリドン系化合物として、下記の構造式 (K-9) の化合物を用い、各蒸着層の厚さを、電極層 21 a、双安定材料層 30、電極層 21 b が、それぞれ 100 nm、80 nm、100 nm の厚さとなるように、実施例 38 と同一の条件で成膜して、実施例 41 のスイッチング素子を得た。



## 実施例 4 2

ピリドン系化合物として、下記の構造式 (L-7) の化合物を用い、各蒸着層の厚さを、電極層 21 a、双安定材料層 30、電極層 21 b が、それぞれ 100 nm、80 nm、100 nm の厚さとなるように、実施例 38 と同一の条件で成膜して、

実施例 4 2 のスイッチング素子を得た。



### 試験例 1 1

上記の実施例 3 8～4 2 のスイッチング素子について、電流－電圧特性を室温環境で測定し、図 4 1 における閾値電圧である、低閾値電圧  $V_{th1}$ 、高閾値電圧  $V_{th2}$ を測定した結果をまとめて表 1 1 に示す。また、図 2 9、3 0 には、それぞれ、実施例 3 8、3 9 のスイッチング素子についての電流－電圧特性を示す。

なお、測定条件としては、各スイッチング素子には、 $100\text{ k}\Omega$ から $1\text{ M}\Omega$ の範囲の電気抵抗を直列に接続し、ON 状態の電流を制限して過電流による素子の損傷を抑制した。

表 1 1

	$V_{th1}(\text{V})$	$V_{th2}(\text{V})$
実施例38	0.1	2.4
実施例39	0.0	1.8
実施例40	-0.5	1.9
実施例41	0.0	2.1
実施例42	-1.2	2.7

図 2 9、3 0 の結果より、実施例 3 8、3 9 のスイッチング素子においては高抵抗状態 138a、139a、及び低抵抗状態 138b、139b の双安定性が得られた。

すなわち、図 2 9 の実施例 3 8 において、低閾値電圧  $V_{th1}$  が  $0.1\text{ V}$  以下では、低抵抗状態 138b から高抵抗状態 138a へ (on 状態から off 状態へ) 遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧  $V_{th2}$  が  $2.4\text{ V}$  以上では、高抵抗状態 138a から低抵抗状態 138b へ (off 状態から on 状態へ) 遷移して抵抗値

が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約  $10^3$  が得られた。

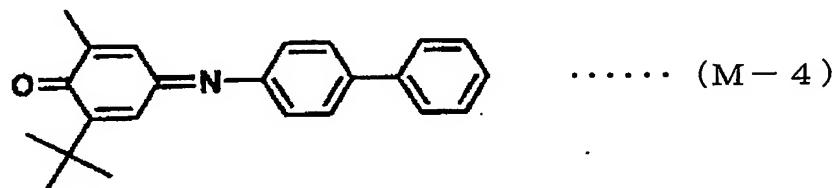
また、図 30 の実施例 39においては、低閾値電圧  $V_{th1}$  が  $-0.0\text{V}$  以下で、低抵抗状態 139b から高抵抗状態 139a へ ( $\text{o}_n$  状態から  $\text{o}_f\text{f}$  状態へ) 遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧  $V_{th2}$  が  $1.8\text{V}$  以上では、高抵抗状態 139a から低抵抗状態 139b へ ( $\text{o}_f\text{f}$  状態から  $\text{o}_n$  状態へ) 遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約  $3 \times 10^2$  が得られた。

また、この双安定性は実施例 38～42 のすべてのスイッチング素子で得られ、表 11 に示すような低閾値電圧  $V_{th1}$  が  $0.1\sim-1.2\text{V}$ 、及び高閾値電圧  $V_{th2}$  が  $1.8\sim2.7\text{V}$  である双安定状態が得られた。

#### 実施例 43

以下の手順で、図 1 に示すような構成のスイッチング素子を作製した。

基板 10 としてガラス基板を用い、真空蒸着法により、電極層 21a としてアルミニウムを、双安定材料層 30 としてキノンイミン系化合物を、電極層 21b としてアルミニウムを順次連続して薄膜を形成し、実施例 43 のスイッチング素子を形成した。キノンイミン系化合物としては、下記の構造式 (M-4) の化合物を用いた。

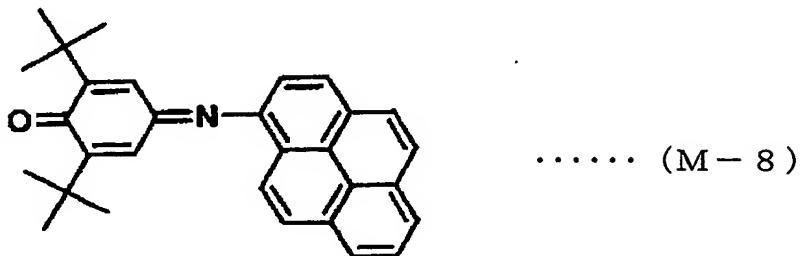


なお、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b は、それぞれ、 $100\text{nm}$ 、 $80\text{nm}$ 、 $100\text{nm}$  の厚さとなるように成膜した。また、蒸着装置は拡散ポンプ排気で、 $3 \times 10^{-6}\text{ torr}$  の真空度で行なった。また、アルミニウムの蒸着は、抵抗加熱方式により成膜速度は  $3\text{ \AA/sec}$ 、キノンイミン系化合物の蒸着は、抵抗加熱方式で成膜速度は  $2\text{ \AA/sec}$  で行った。各層の蒸着は同一蒸着装置で連続して行い、蒸着中に試料が空気と接触しない条件で行った。

#### 実施例 44

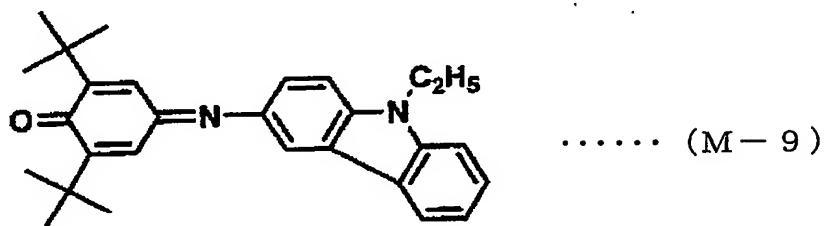
キノンイミン系化合物として、下記の構造式 (M-8) の化合物を用い、各蒸着層の厚さを、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b が、それぞれ  $100$

n m、80 n m、100 n mの厚さとなるように、実施例4 3と同一の条件で成膜して、実施例4 4のスイッチング素子を得た。



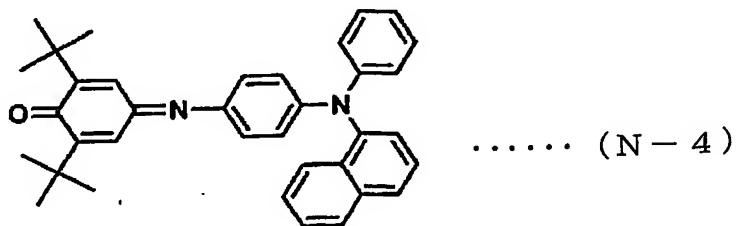
#### 実施例4 5

キノンイミン系化合物として、下記の構造式 (M-9) の化合物を用い、各蒸着層の厚さを、電極層21a、双安定材料層30、電極層21bが、それぞれ100 n m、80 n m、100 n mの厚さとなるように、実施例4 3と同一の条件で成膜して、実施例4 5のスイッチング素子を得た。



#### 実施例4 6

キノンイミン系化合物として、下記の構造式 (N-4) の化合物を用い、各蒸着層の厚さを、電極層21a、双安定材料層30、電極層21bが、それぞれ100 n m、80 n m、100 n mの厚さとなるように、実施例4 3と同一の条件で成膜して、実施例4 6のスイッチング素子を得た。



#### 試験例1 2

上記の実施例 4・3～4・6 のスイッチング素子について、電流一電圧特性を室温環境で測定し、図 4・1 における閾値電圧である、低閾値電圧  $V_{th1}$ 、高閾値電圧  $V_{th2}$  を測定した結果をまとめて表 1・2 に示す。また、図 3・1、3・2 には、それぞれ、実施例 4・3、4・4 のスイッチング素子についての電流一電圧特性を示す。

なお、測定条件としては、各スイッチング素子には、 $100\text{ k}\Omega$  から  $1\text{ M}\Omega$  の範囲の電気抵抗を直列に接続し、ON 状態の電流を制限して過電流による素子の損傷を抑制した。

表 1・2

	$V_{th1}(\text{V})$	$V_{th2}(\text{V})$
実施例 4・3	-0.2	1.8
実施例 4・4	-0.7	2.8
実施例 4・5	-0.5	1.4
実施例 4・6	0.0	2.1

図 3・1、3・2 の結果より、実施例 4・3、4・4 のスイッチング素子においては高抵抗状態 1・4・3・a、1・4・4・a、及び低抵抗状態 1・4・3・b、1・4・4・b の双安定性が得られた。

すなわち、図 3・1 の実施例 4・3において、低閾値電圧  $V_{th1}$  が  $-0.2\text{ V}$  以下では、低抵抗状態 1・4・3・b から高抵抗状態 1・4・3・a へ ( $\text{o n}$  状態から  $\text{o f f}$  状態へ) 遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧  $V_{th2}$  が  $1.8\text{ V}$  以上では、高抵抗状態 1・4・3・a から低抵抗状態 1・4・3・b へ ( $\text{o f f}$  状態から  $\text{o n}$  状態へ) 遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約  $3 \times 10^2$  が得られた。

また、図 3・2 の実施例 4・4においては、低閾値電圧  $V_{th1}$  が  $-0.7\text{ V}$  以下で、低抵抗状態 1・4・4・b から高抵抗状態 1・4・4・a へ ( $\text{o n}$  状態から  $\text{o f f}$  状態へ) 遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧  $V_{th2}$  が  $2.8\text{ V}$  以上では、高抵抗状態 1・4・4・a から低抵抗状態 1・4・4・b へ ( $\text{o f f}$  状態から  $\text{o n}$  状態へ) 遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約  $10^3$  が得られた。

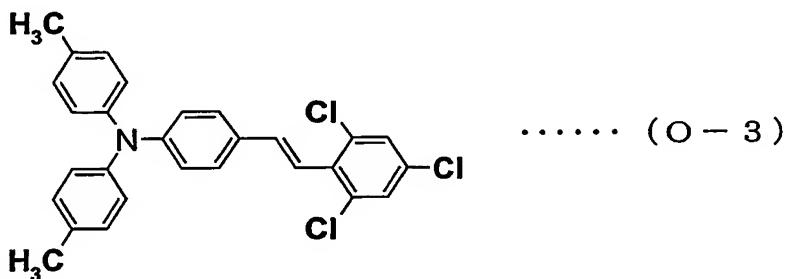
また、この双安定性は実施例 4・3～4・6 のすべてのスイッチング素子で得られ、表 1・2 に示すような低閾値電圧  $V_{th1}$  が  $0.0 \sim -0.7\text{ V}$ 、及び高閾値電圧  $V_{th2}$

2が1.4～2.8Vである双安定状態が得られた。

#### 実施例47

以下の手順で、図1に示すような構成のスイッチング素子を作製した。

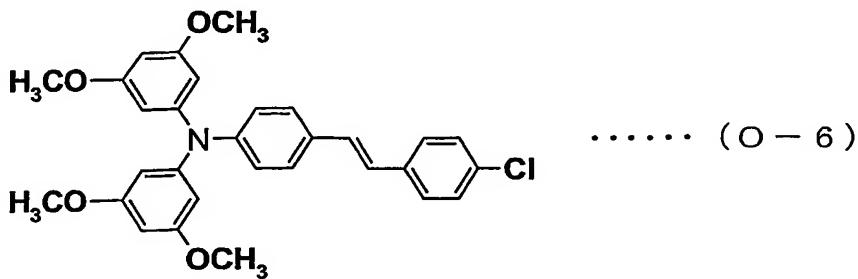
基板10としてガラス基板を用い、真空蒸着法により、電極層21aとしてアルミニウムを、双安定材料層30としてスチルベン系化合物を、電極層21bとしてアルミニウムを順次連続して薄膜を形成し、実施例47のスイッチング素子を形成した。スチルベン系化合物としては、下記の構造式(O-3)の化合物を用いた。



なお、電極層21a、双安定材料層30、電極層21bは、それぞれ、100nm、80nm、100nmの厚さとなるように成膜した。また、蒸着装置は拡散ポンプ排気で、 $3 \times 10^{-6}$  torrの真空中で行なった。また、アルミニウムの蒸着は、抵抗加熱方式により成膜速度は3Å/sec、スチルベン系化合物の蒸着は、抵抗加熱方式で成膜速度は2Å/secで行った。各層の蒸着は同一蒸着装置で連続して行い、蒸着中に試料が空気と接触しない条件で行った。

#### 実施例48

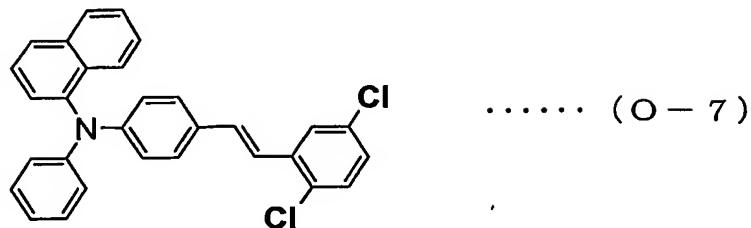
実施例47で使用した前記構造式(O-3)で示される双安定材料を、下記の構造式(O-6)で示される双安定材料にえた以外は実施例47と同様にして、スイッチング素子を作製した。



#### 実施例49

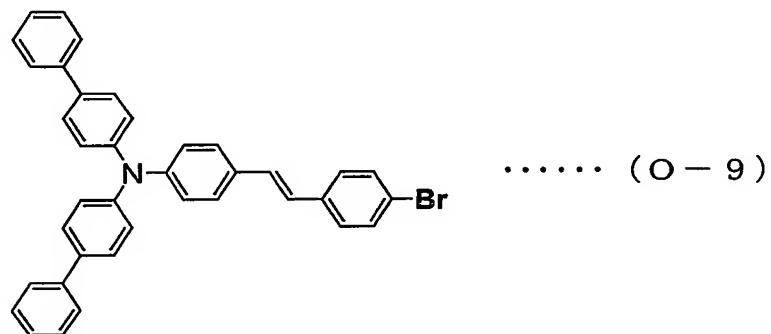
実施例47で使用した前記構造式(O-3)で示される双安定材料を、下記の構造式(O-7)で示される双安定材料にえた以外は実施例47と同様にして、ス

イッティング素子を作製した。



#### 実施例 50

実施例 47 で使用した前記構造式 (O-3) で示される双安定材料を、下記の構造式 (O-9) で示される双安定材料に代えた以外は実施例 47 と同様にして、スイッティング素子を作製した。



#### 試験例 13

上記の実施例 47、48 のスイッティング素子について、電流-電圧特性を室温環境で測定し、図 41 における閾値電圧である、低閾値電圧  $V_{th1}$ 、高閾値電圧  $V_{th2}$  を測定した結果をまとめて表 13 に示す。また、図 33、34 には、それぞれ、実施例 47、48 のスイッティング素子についての電流-電圧特性を示す。

なお、測定条件としては、各スイッティング素子には、 $100\text{ k}\Omega$  から  $1\text{ M}\Omega$  の範囲の電気抵抗を直列に接続し、ON 状態の電流を制限して過電流による素子の損傷を抑制した。

表 13

	$V_{th1}(\text{V})$	$V_{th2}(\text{V})$
実施例 47	0.0	6.0
実施例 48	0.8	9.8
実施例 49	-0.3	7.2
実施例 50	-0.5	5.8

図33、34の結果より、実施例47～50スイッチング素子においては高抵抗状態147a、148a、及び低抵抗状態147b、148bの双安定性が得られた。

すなわち、図33の実施例47において、低閾値電圧Vth1が0V以下では、低抵抗状態147bから高抵抗状態147aへ(ON状態からOFF状態へ)遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧Vth2が6.0V以上では、高抵抗状態147aから低抵抗状態147bへ(OFF状態からON状態へ)遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約 $6 \times 10^5$ が得られた。

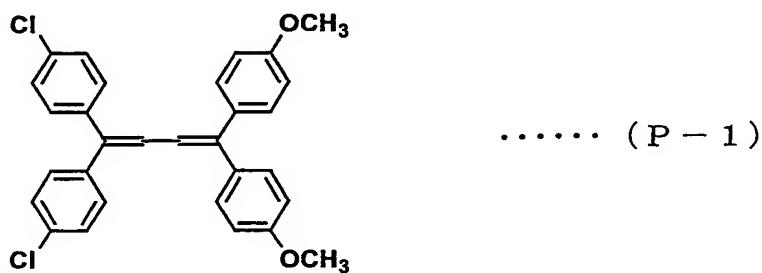
また、図34の実施例48においては、低閾値電圧Vth1が0.8V以下で、低抵抗状態148bから高抵抗状態148aへ(ON状態からOFF状態へ)遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧Vth2が9.8V以上では、高抵抗状態148aから低抵抗状態148bへ(OFF状態からON状態へ)遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約 $2 \times 10^5$ が得られた。

また、この双安定性は実施例47～50のすべてのスイッチング素子で得られ、表13に示すような低閾値電圧Vth1が0.8～-0.5V、及び高閾値電圧Vth2が5.8～9.8Vである双安定状態が得られた。

### 実施例51

以下の手順で、図1に示すような構成のスイッチング素子を作製した。

基板10としてガラス基板を用い、真空蒸着法により、電極層21aとしてアルミニウムを、双安定材料層30としてブタジエン系化合物を、電極層21bとしてアルミニウムを順次連続して薄膜を形成し、実施例51のスイッチング素子を形成した。ブタジエン系化合物としては、下記の構造式(P-1)の化合物を用いた。

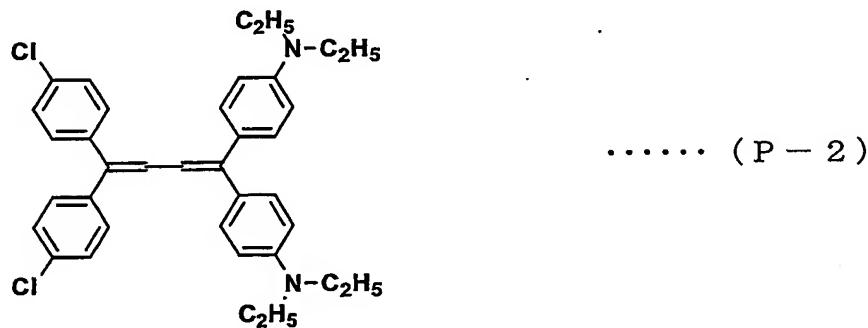


なお、電極層21a、双安定材料層30、電極層21bは、それぞれ、100nm、80nm、100nmの厚さとなるように成膜した。また、蒸着装置は拡散ポンプ排気で、 $3 \times 10^{-6}$  torrの真空度で行なった。また、アルミニウムの蒸着は、

抵抗加熱方式により成膜速度は  $3 \text{ \AA/sec}$  、ジシアノ系化合物の蒸着は、抵抗加熱方式で成膜速度は  $2 \text{ \AA/sec}$  で行った。各層の蒸着は同一蒸着装置で連続して行い、蒸着中に試料が空気と接触しない条件で行った。

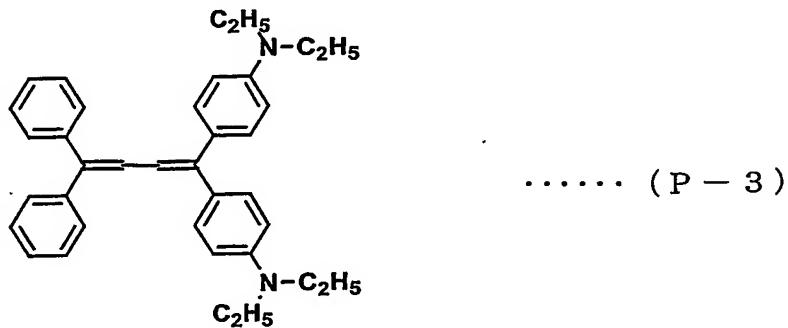
### 実施例 5 2

ブタジエン系化合物として、下記の構造式 (P-2) の化合物を用い、各蒸着層の厚さを、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b が、それぞれ  $100 \text{ nm}$ 、 $80 \text{ nm}$ 、 $100 \text{ nm}$  の厚さとなるように、実施例 5 1 と同一の条件で成膜して、実施例 5 2 のスイッチング素子を得た。



### 実施例 5 3

ブタジエン系化合物として、下記の構造式 (P-3) の化合物を用い、各蒸着層の厚さを、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b が、それぞれ  $100 \text{ nm}$ 、 $80 \text{ nm}$ 、 $100 \text{ nm}$  の厚さとなるように、実施例 5 1 と同一の条件で成膜して、実施例 5 3 のスイッチング素子を得た。



### 試験例 1 4

上記の実施例 5 1～5 3 のスイッチング素子について、電流-電圧特性を室温環境で測定し、図 4 1 における閾値電圧である、低閾値電圧  $V_{th1}$ 、高閾値電圧  $V_{th2}$  を測定した結果をまとめて表 1 4 に示す。また、図 3 5、3 6 には、それぞれ、実施例 5 1、5 2 のスイッチング素子についての電流-電圧特性を示す。

なお、測定条件としては、各スイッチング素子には、 $100\text{ k}\Omega$ から $1\text{ M}\Omega$ の範囲の電気抵抗を直列に接続し、ON状態の電流を制限して過電流による素子の損傷を抑制した。

表14

	V <sub>th1</sub> (V)	V <sub>th2</sub> (V)
実施例51	0.0	3.4
実施例52	-0.2	3.0
実施例53	0.0	2.6

図35、36の結果より、実施例51、52のスイッチング素子においては高抵抗状態151a、152a、及び低抵抗状態151b、152bの双安定性が得られた。

すなわち、図35の実施例51において、低閾値電圧V<sub>th1</sub>が-1.1V以下では、低抵抗状態151bから高抵抗状態151aへ(ON状態からOFF状態へ)遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧V<sub>th2</sub>が1.2V以上では、高抵抗状態151aから低抵抗状態151bへ(OFF状態からON状態へ)遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約 $10^5$ が得られた。

また、図36の実施例52においては、低閾値電圧V<sub>th1</sub>が-0.6V以下で、低抵抗状態152bから高抵抗状態152aへ(ON状態からOFF状態へ)遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧V<sub>th2</sub>が1.1V以上では、高抵抗状態152aから低抵抗状態152bへ(OFF状態からON状態へ)遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約 $10^4$ が得られた。

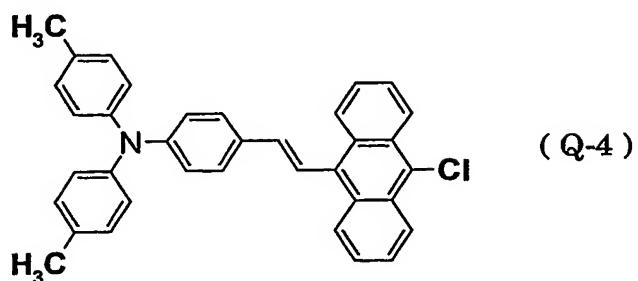
また、この双安定性は実施例51～53のすべてのスイッチング素子で得られ、表14に示すような低閾値電圧V<sub>th1</sub>が-0.6～-1.4V、及び高閾値電圧V<sub>th2</sub>が1.1～2.1Vである双安定状態が得られた。

#### 実施例54

以下の手順で、図1に示すような構成のスイッチング素子を作製した。

基板10としてガラス基板を用い、真空蒸着法により、電極層21aとしてアルミニウムを、双安定材料層30としてスチルベン系化合物を、電極層21bとしてアルミニウムを順次連続して薄膜を形成し、実施例54のスイッチング素子を形成

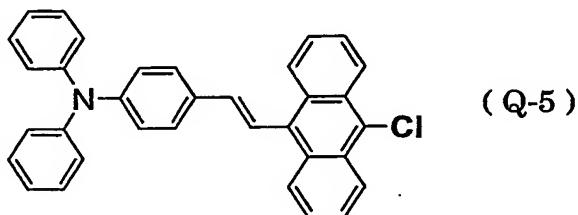
した。スチルベン系化合物としては、下記の構造式（Q-4）の化合物を用いた。



なお、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b は、それぞれ、100 nm、80 nm、100 nm の厚さとなるように成膜した。また、蒸着装置は拡散ポンプ排気で、 $3 \times 10^{-6}$  torr の真空度で行なった。また、アルミニウムの蒸着は、抵抗加熱方式により成膜速度は 3 Å/sec、スチルベン系化合物の蒸着は、抵抗加熱方式で成膜速度は 2 Å/sec で行った。各層の蒸着は同一蒸着装置で連続して行い、蒸着中に試料が空気と接触しない条件で行った。

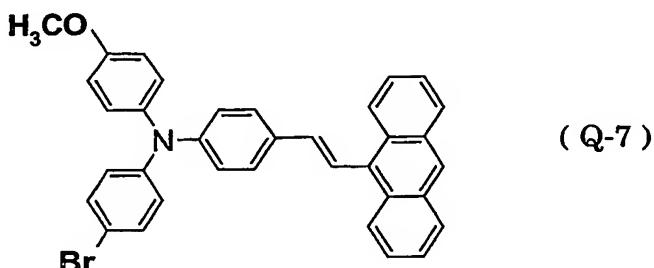
#### 実施例 5 5

実施例 5 4 で使用した前記構造式（Q-4）で示される双安定材料を、下記の構造式（Q-5）で示される双安定材料に代えた以外は実施例 5 4 と同様にして、スイッチング素子を作製した。



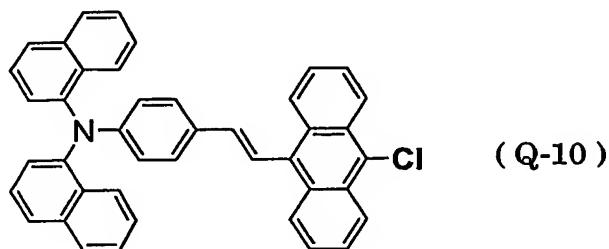
#### 実施例 5 6

実施例 5 4 で使用した前記構造式（Q-4）で示される双安定材料を、下記の構造式（Q-7）で示される双安定材料に代えた以外は実施例 5 4 と同様にして、スイッチング素子を作製した。



## 実施例 5 7

実施例 5 4 で使用した前記構造式 (Q-4) で示される双安定材料を、下記の構造式 (Q-10) で示される双安定材料に代えた以外は実施例 5 4 と同様にして、スイッチング素子を作製した。



## 試験例 1 5

上記の実施例 5 4、5 5 のスイッチング素子について、電流一電圧特性を室温環境で測定し、図 4 1 における閾値電圧である、低閾値電圧  $V_{th1}$ 、高閾値電圧  $V_{th2}$  を測定した結果をまとめて表 1 5 に示す。また、図 3 7、3 8 には、それぞれ、実施例 5 4、5 5 のスイッチング素子についての電流一電圧特性を示す。

なお、測定条件としては、各スイッチング素子には、 $100\text{ k}\Omega$  から  $1\text{ M}\Omega$  の範囲の電気抵抗を直列に接続し、ON 状態の電流を制限して過電流による素子の損傷を抑制した。

表 1 5

	$V_{th1}(\text{V})$	$V_{th2}(\text{V})$
実施例 5 4	2.0	15.5
実施例 5 5	0.0	3.2
実施例 5 6	0.2	5.5
実施例 5 7	0.1	7.1

図 3 7、3 8 の結果より、実施例 5 4 ～ 5 7 スイッチング素子においては高抵抗状態 154a、155a、及び低抵抗状態 154b、155b の双安定性が得られた。

すなわち、図 3 7 の実施例 5 4 において、低閾値電圧  $V_{th1}$  が 2 V 以下では、低抵抗状態 154b から高抵抗状態 154a へ (on 状態から off 状態へ) 遷移し

て抵抗値が変化した。また、高閾値電圧  $V_{th2}$  が 15.5 V 以上では、高抵抗状態 154a から低抵抗状態 154b へ (off 状態から on 状態へ) 遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約  $1 \times 10^2$  が得られた。

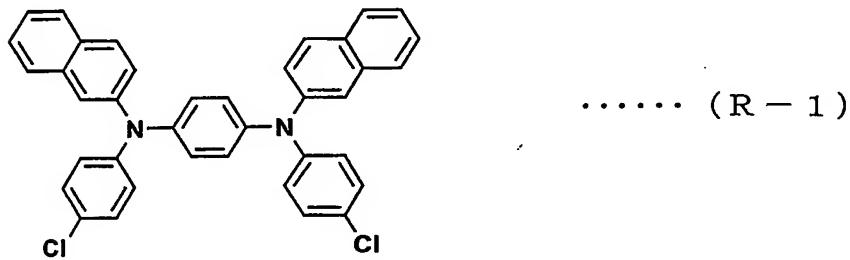
また、図 38 の実施例 55においては、低閾値電圧  $V_{th1}$  が 0 V 以下で、低抵抗状態 155b から高抵抗状態 155a へ (off 状態から on 状態へ) 遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧  $V_{th2}$  が 3.2 V 以上では、高抵抗状態 155a から低抵抗状態 155b へ (off 状態から on 状態へ) 遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約  $1 \times 10^3$  が得られた。

また、この双安定性は実施例 54～57 のすべてのスイッチング素子で得られ、表 15 に示すような低閾値電圧  $V_{th1}$  が 0～2 V、及び高閾値電圧  $V_{th2}$  が 3.2～15.5 V である双安定状態が得られた。

### 実施例 58

以下の手順で、図 1 に示すような構成のスイッチング素子を作製した。

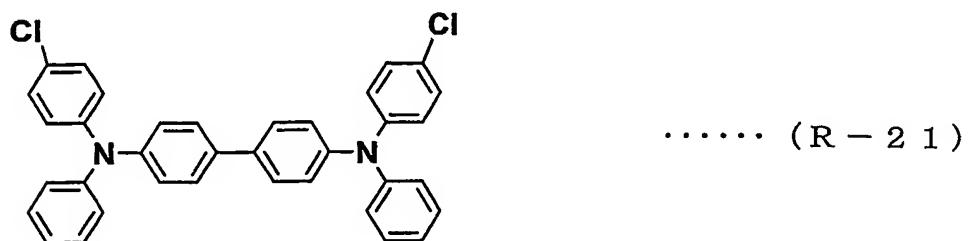
基板 10 としてガラス基板を用い、真空蒸着法により、電極層 21a としてアルミニウムを、双安定材料層 30 としてトリフェニルアミン系化合物を、電極層 21b としてアルミニウムを順次連続して薄膜を形成し、実施例 58 のスイッチング素子を形成した。トリフェニルアミン系化合物としては、下記の構造式 (R-1) の化合物を用いた。



なお、電極層 21a、双安定材料層 30、電極層 21b は、それぞれ、100 nm、80 nm、100 nm の厚さとなるように成膜した。また、蒸着装置は拡散ポンプ排気で、 $3 \times 10^{-6}$  torr の真空度で行なった。また、アルミニウムの蒸着は、抵抗加熱方式により成膜速度は  $3 \text{ \AA/sec}$ 、トリフェニルアミン系化合物の蒸着は、抵抗加熱方式で成膜速度は  $2 \text{ \AA/sec}$  で行った。各層の蒸着は同一蒸着装置で連続して行い、蒸着中に試料が空気と接触しない条件で行った。

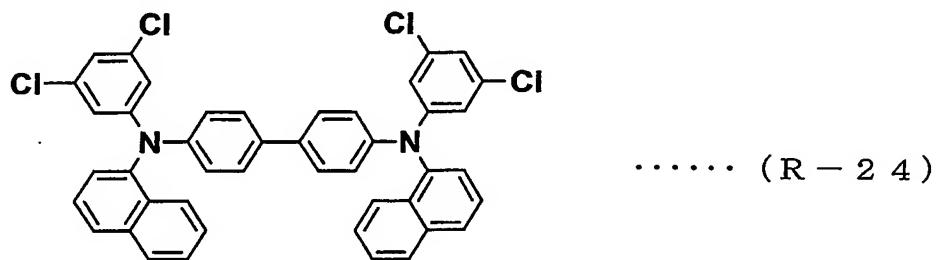
### 実施例 59

基板 10 としてガラス基板を用い、真空蒸着法により、電極層 21a として金を、双安定材料層 30 としてトリフェニルアミン系化合物を、電極層 21b としてアルミニウムを順次連続して薄膜を形成し、実施例 58 のスイッチング素子を形成した。トリフェニルアミン系化合物としては、下記の構造式 (R-21) の化合物を用いた。



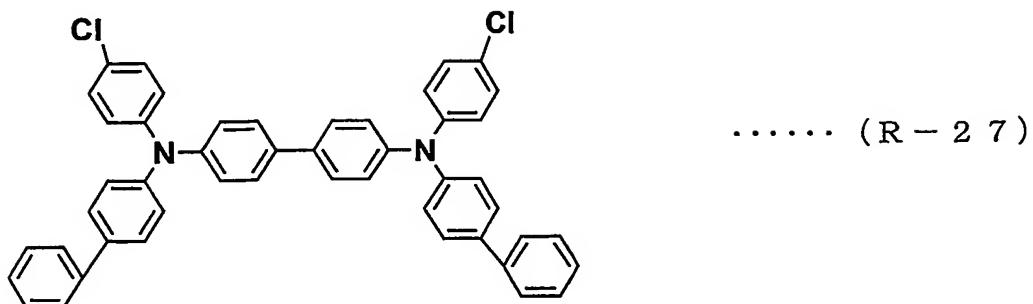
#### 実施例 60

基板 10 としてガラス基板を用い、真空蒸着法により、電極層 21a としてアルミニウムを、双安定材料層 30 としてトリフェニルアミン系化合物を、電極層 21b としてアルミニウムを順次連続して薄膜を形成し、実施例 58 のスイッチング素子を形成した。トリフェニルアミン系化合物としては、下記の構造式 (R-24) の化合物を用いた。



#### 実施例 61

基板 10 としてガラス基板を用い、真空蒸着法により、電極層 21a としてアルミニウムを、双安定材料層 30 としてトリフェニルアミン系化合物を、電極層 21b としてアルミニウムを順次連続して薄膜を形成し、実施例 58 のスイッチング素子を形成した。トリフェニルアミン系化合物としては、上記の構造式 (R-27) の化合物を用いた。



### 試験例 16

上記の実施例 58～61 のスイッチング素子について、電流－電圧特性を室温環境で測定し、図 41 における閾値電圧である、低閾値電圧  $V_{th1}$ 、高閾値電圧  $V_{th2}$  を測定した結果をまとめて表 16 に示す。また、図 39、40 には、それぞれ、実施例 58、59 のスイッチング素子についての電流－電圧特性を示す。

表 16

	$V_{th1}$ (V)	$V_{th2}$ (V)
実施例 58	0.0	2.8
実施例 59	0.0	9.2
実施例 60	0.0	5.6
実施例 61	0.0	1.6

図 39、40 の結果より、実施例 58、59 のスイッチング素子においては高抵抗状態 158a、159a、及び低抵抗状態 158b、159b の双安定性が得られた。

すなわち図 39 の実施例 58において、低閾値電圧  $V_{th1}$  が 0.0 V では、低抵抗状態 158b から高抵抗状態 158a へ (on 状態から off 状態へ) 遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧  $V_{th2}$  が 2.8 V 以上では、高抵抗状態 158a から低抵抗状態 158b へ (off 状態から on 状態へ) 遷移して抵抗値が変化し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約  $10^3$  が得られた。

また、図 40 の実施例 59においては、低閾値電圧  $V_{th1}$  が 0.0 V で、低抵抗状態 159b から高抵抗状態 159a へ (on 状態から off 状態へ) 遷移して抵抗値が変化した。また、高閾値電圧  $V_{th2}$  が 9.2 V 以上では、高抵抗状態 159a から低抵抗状態 159b へ (off 状態から on 状態へ) 遷移して抵抗値が変化

し、この際の低抵抗状態／高抵抗状態の比として、約  $10^3$  が得られた。

また、この双安定性は実施例 5.8 ～ 6.1 のすべてのスイッチング素子で得られ、表 1.6 に示すような低閾値電圧  $V_{th1}$  が 0.0 V、及び高閾値電圧  $V_{th2}$  が 1.6 ～ 9.2 V である双安定状態が得られた。

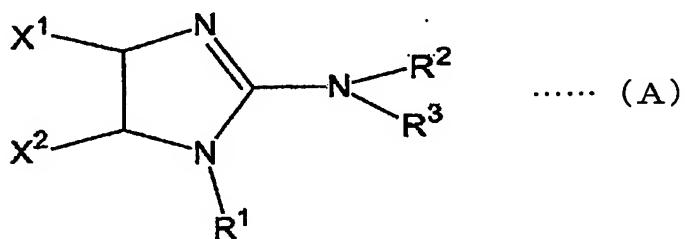
### 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、材料組成の変動を抑制して均一な双安定特性を得ることができ、量産に適するスイッチング素子を提供できる。したがって、このスイッチング素子は、有機ELディスプレーパネルの駆動用スイッチング素子や、高密度メモリ等に好適に利用できる。

## 請 求 の 範 囲

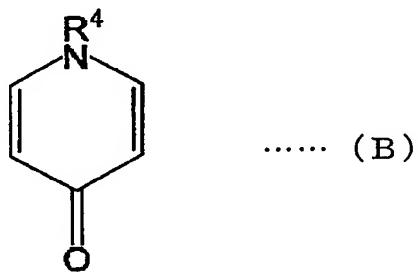
1. 印加される電圧に対して 2 種類の安定な抵抗値を持つ有機双安定材料を、少なくとも 2 つの電極間に配置してなるスイッチング素子において、前記有機双安定材料が、一つの分子内に、電子供与性の官能基と電子受容性の官能基とを有する化合物を少なくとも含有することを特徴とするスイッチング素子。

2. 前記化合物が、下記の構造式 (A) で示されるアミノイミダゾール系の化合物である請求項 1 記載のスイッチング素子。



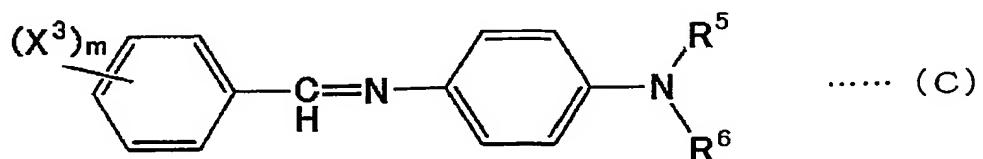
(X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>は、それぞれCN又はNO<sub>2</sub>、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>は、それぞれ水素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。)

3. 前記化合物が、下記の構造式 (B) で示されるγ-ヒドロキノン系の化合物である請求項 1 記載のスイッチング素子。



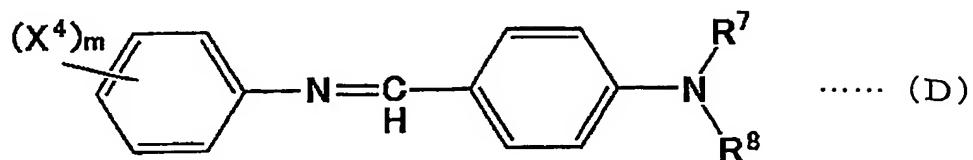
(R<sup>4</sup>は水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。)

4. 前記化合物が、下記の構造式 (C) で示されるイミン系の化合物である請求項 1 記載のスイッチング素子。



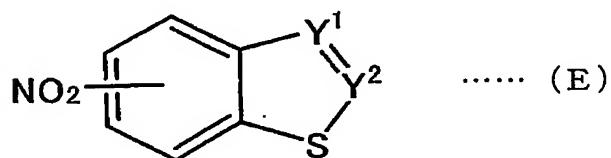
(X<sup>3</sup>はCN又はNO<sub>2</sub>、R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>はそれぞれ水素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、mは1 ~ 5 の整数を表す。)

5. 前記化合物が、下記の構造式 (D) で示されるイミン系の化合物である請求項 1 記載のスイッチング素子。



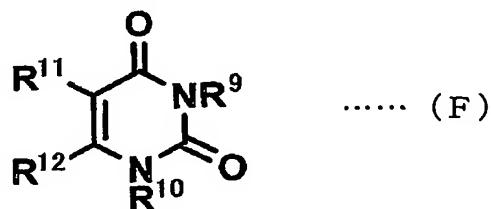
( $X^4$ はCN又は $NO_2$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ はそれぞれ水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、 $m$ は1～5の整数を表す。)

6. 前記化合物が、下記の構造式 (E) で示される化合物である請求項 1 記載のスイッチング素子。



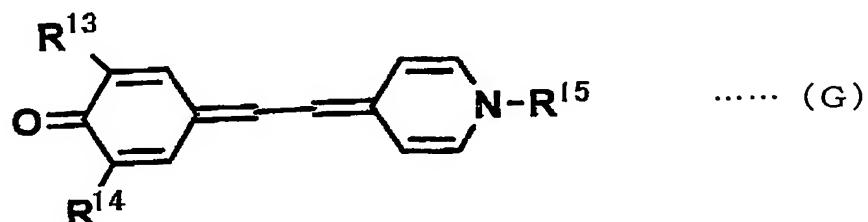
( $Y^1$ 、 $Y^2$ は、一方が窒素原子、他方がアミノ基もしくは炭素数1～6のアルキルアミノ基を置換基として有する炭素原子を表す。)

7. 前記化合物が、下記の構造式 (F) で示される化合物である請求項 1 記載のスイッチング素子。



( $R^9$ 、 $R^{10}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数2以下のアルキル基、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は、水素原子又はアミノ基を表す。)

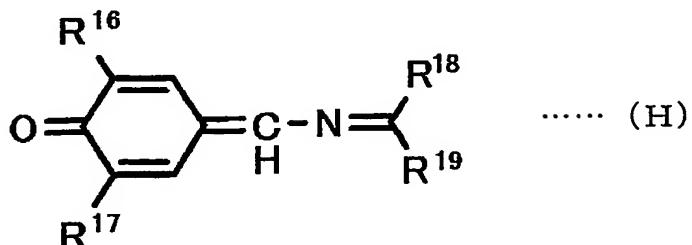
8. 前記化合物が、下記の構造式 (G) で示される化合物である請求項 1 記載のスイッチング素子。



( $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ は、それぞれ水素原子又は置換基を有してもよい炭素数1～6の

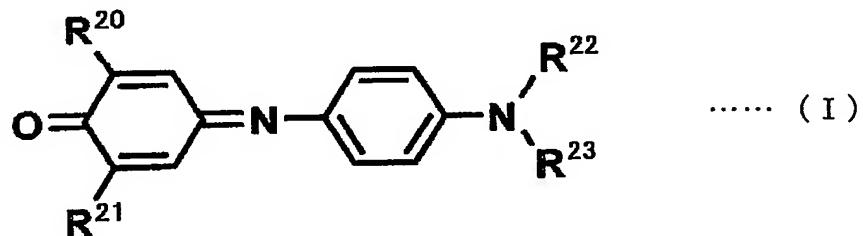
アルキル基を表す。)

9. 前記化合物が、下記の構造式 (H) で示されるイミンキノン系の化合物である請求項 1 記載のスイッチング素子。



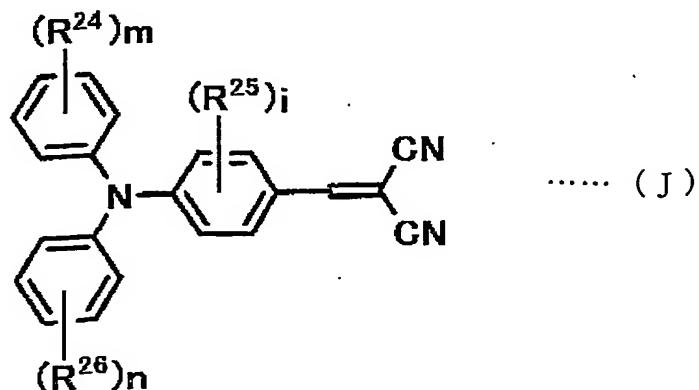
(R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup> は、それぞれ水素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、R<sup>18</sup>, R<sup>19</sup> は、それぞれ置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、水素原子のいずれかを表し、また R<sup>18</sup>, R<sup>19</sup> のうち少なくとも一つは置換基を有してもよいアリール基である。)

10. 前記化合物が、下記の構造式 (I) で示されるキノンイミン系の化合物である請求項 1 記載のスイッチング素子。



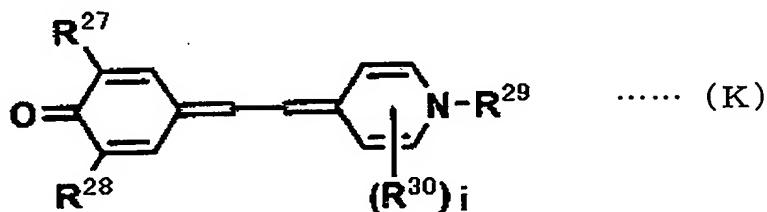
(R<sup>20</sup> ~ R<sup>23</sup> は、それぞれ水素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。)

11. 前記化合物が、下記の構造式 (J) で示されるジシアノ系の化合物である請求項 1 記載のスイッチング素子。



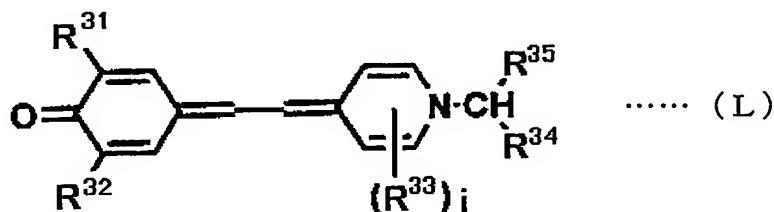
( $R^{24}$ ,  $R^{25}$ ,  $R^{26}$  は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1 から 6 のアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、炭素数 1 から 6 のアルコキシル基のいずれかを表し、 $m$ ,  $n$  はそれぞれ 1 ~ 5 の整数、 $i$  は 1 ~ 4 の整数を表す。)

12. 前記化合物が、下記の構造式 (K) で示されるピリドン系の化合物である請求項 1 記載のスイッチング素子。



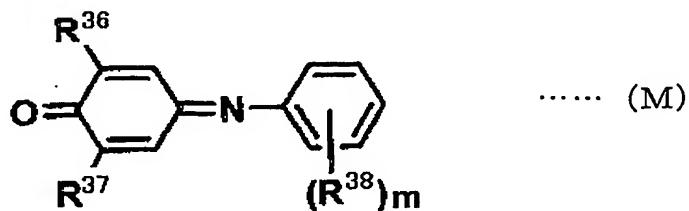
( $R^{27}$ ,  $R^{28}$ ,  $R^{29}$  は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1 から 6 のアルキル基、置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表し、 $R^{30}$  は置換基を有してもよい炭素数 1 から 6 のアルキル基又は環を形成する残基、 $i$  は 1 ~ 4 の整数を表す。)

13. 前記化合物が、下記の構造式 (L) で示されるピリドン系の化合物である請求項 1 記載のスイッチング素子。



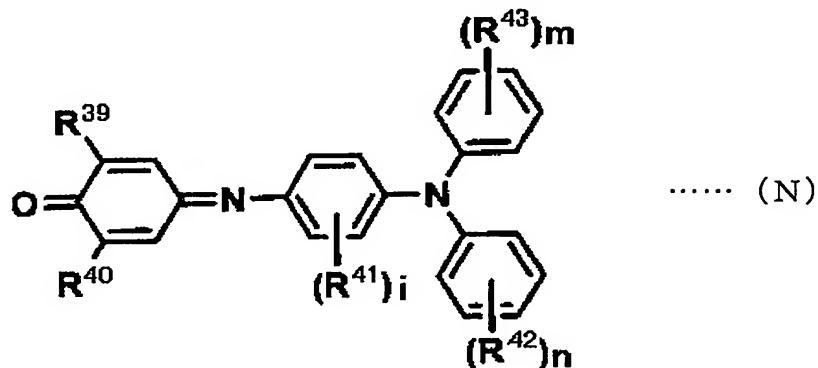
( $R^{31}$ ,  $R^{32}$  は、それぞれ水素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1 から 6 のアルキル基、 $R^{33}$  は置換基を有してもよい炭素数 1 から 6 のアルキル基又は環を形成する残基、 $R^{34}$ ,  $R^{35}$  は置換基を有してもよいアリール基又は水素で少なくとも一方は置換基を有しても良いアリール基、 $i$  は 1 ~ 4 の整数を表す。)

14. 前記化合物が、下記の構造式 (M) で示されるキノンイミン系の化合物である請求項 1 記載のスイッチング素子。



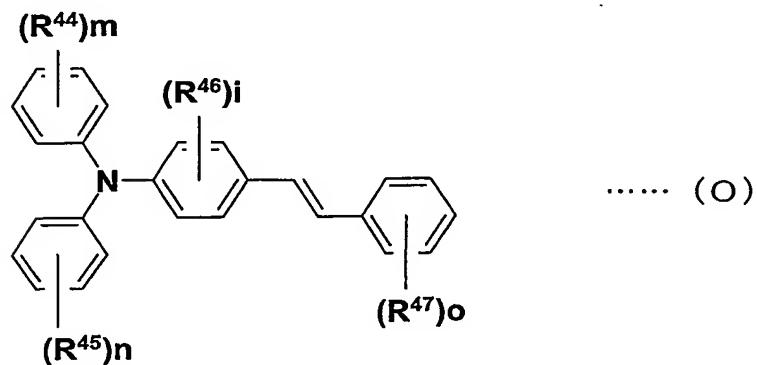
( $R^{36}$ ,  $R^{37}$  は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1 から 6 のアルキル基、置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表し、 $R^{38}$  は置換基を有してもよい炭素数 1 から 6 のアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、環を形成する残基のいずれかを表し、 $m$  は 1 ~ 5 の整数を表す。)

15. 前記化合物が、下記の構造式 (N) で示されるキノンイミン系の化合物である請求項 1 記載のスイッチング素子。



( $R^{39}$ ,  $R^{40}$  は、それぞれ水素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1 から 6 のアルキル基、 $R^{41}$ ,  $R^{42}$ ,  $R^{43}$  はそれぞれ水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1 から 6 のアルキル基、アリール基、環を形成する残基のいずれかを表し、 $i$  は 1 ~ 4 の整数、 $m$ ,  $n$  はそれぞれ 1 ~ 5 の整数を表す。)

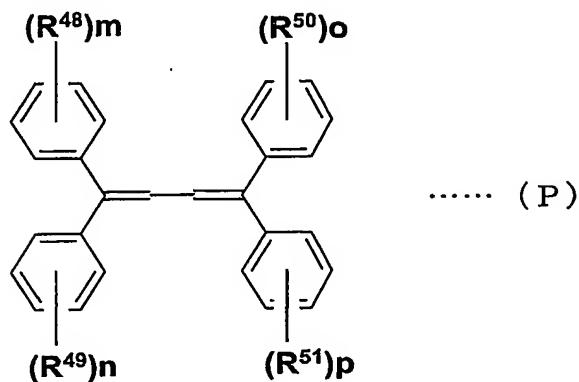
16. 前記化合物が、下記の構造式 (O) で示されるスチルベン系の化合物である請求項 1 記載のスイッチング素子。



( $R^{44}$ ,  $R^{45}$ ,  $R^{46}$  は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルコキシル基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表し、 $R^{47}$  は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアリール基の

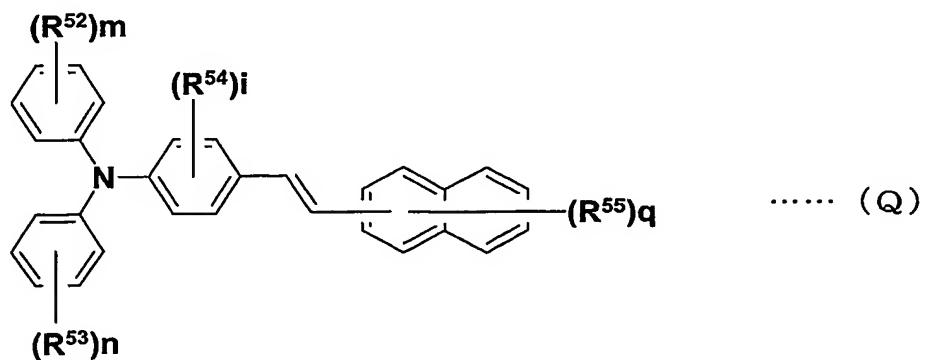
いずれかを表し、 $m$ 、 $n$ 、 $o$ はそれぞれ1～5の整数を表し、 $i$ は1～4の整数を表す。)

17. 前記化合物が、下記の構造式(P)で示されるブタジエン系の化合物である請求項1記載のスイッチング素子。



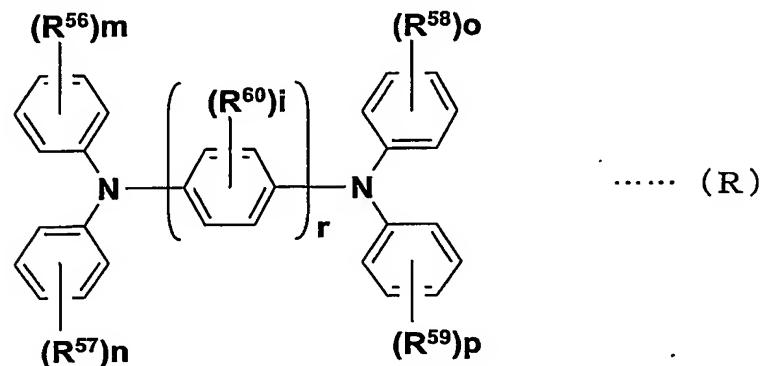
( $R^{48}$ 、 $R^{49}$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表し、 $R^{50}$ 、 $R^{51}$ は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルコキシル基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表す。 $m$ 、 $n$ 、 $o$ 、 $p$ はそれぞれ1～5の整数を表す。)

18. 前記化合物が、下記の構造式(Q)で示されるスチルベン系の化合物である請求項1記載のスイッチング素子。



( $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルコキシル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい環を形成する残基のいずれかを表し、 $m$ 、 $n$ はそれぞれ1～5の整数を表し、 $i$ は1～4の整数を表し、 $q$ は1～9の整数を表す。)

19. 前記化合物が、下記の構造式 (R) で示されるトリフェニルアミン系の化合物である請求項 1 記載のスイッチング素子。



( $R^{56}$ ,  $R^{57}$ ,  $R^{58}$ ,  $R^{59}$ ,  $R^{60}$  は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルコキシル基、置換基を有してもよいアリール基、環を形成する残基のいずれかを表し、 $m$ ,  $n$ ,  $o$ ,  $p$  はそれぞれ 1 ~ 5 の整数を表し、 $i$  は 1 ~ 4 の整数を表し、 $r$  は 1 ~ 2 の整数を表す。)

図 1

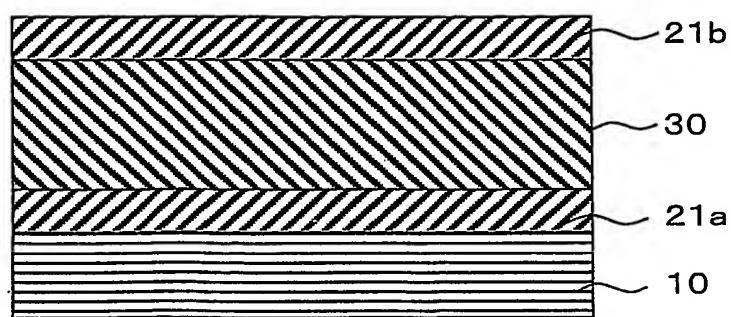


図 2

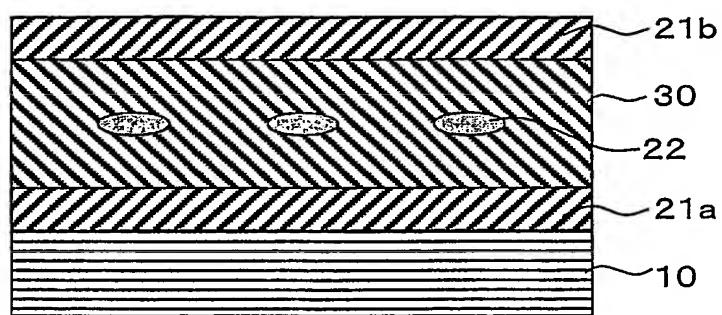
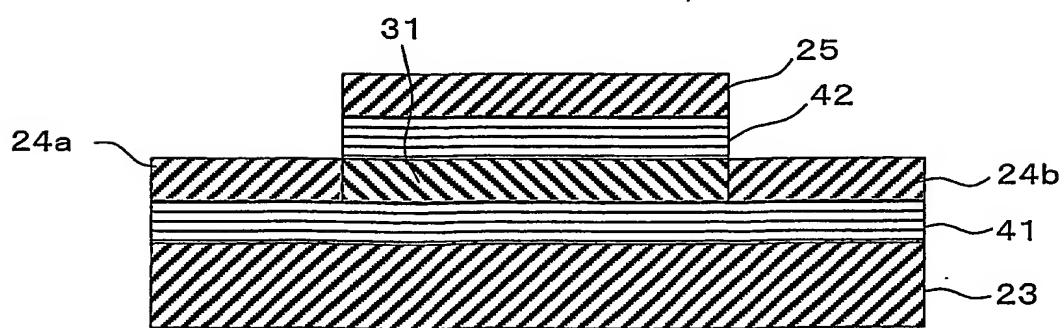


図 3



2/22

図 4

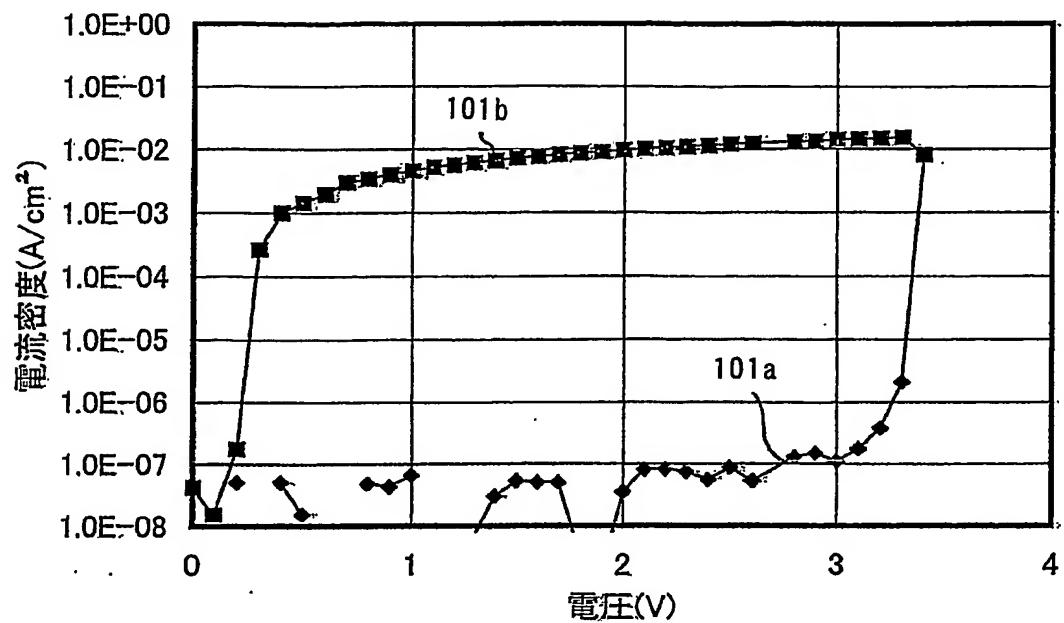
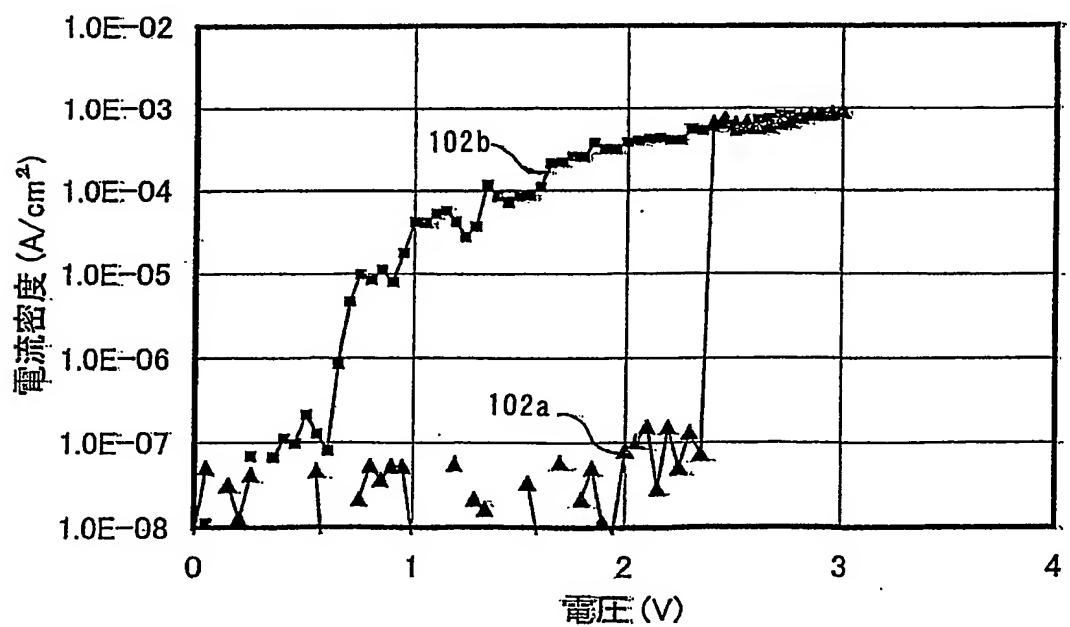


図 5



3/22

図 6

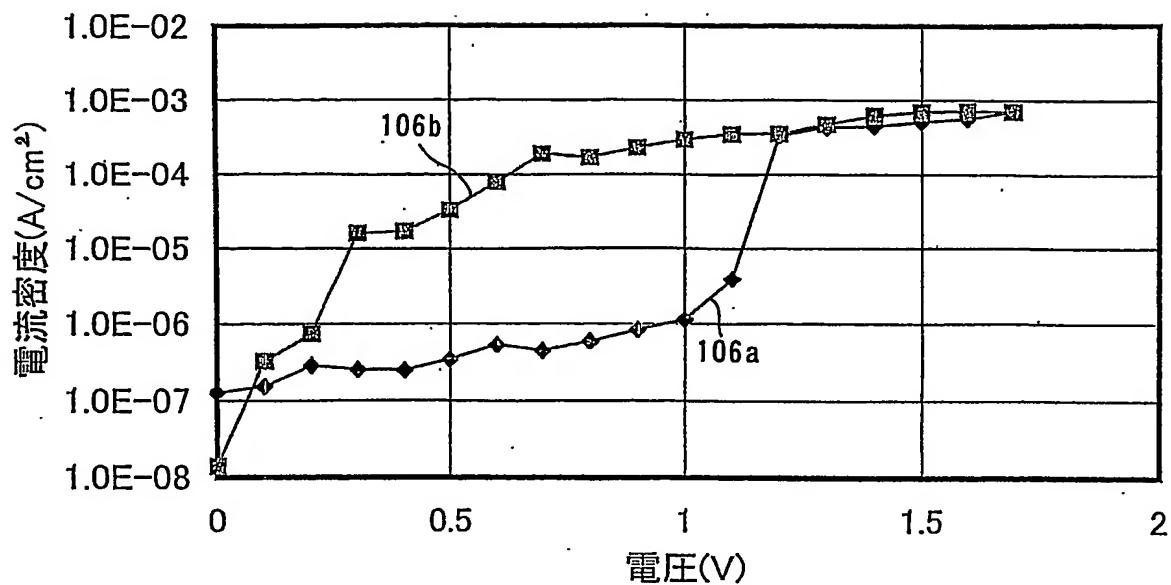
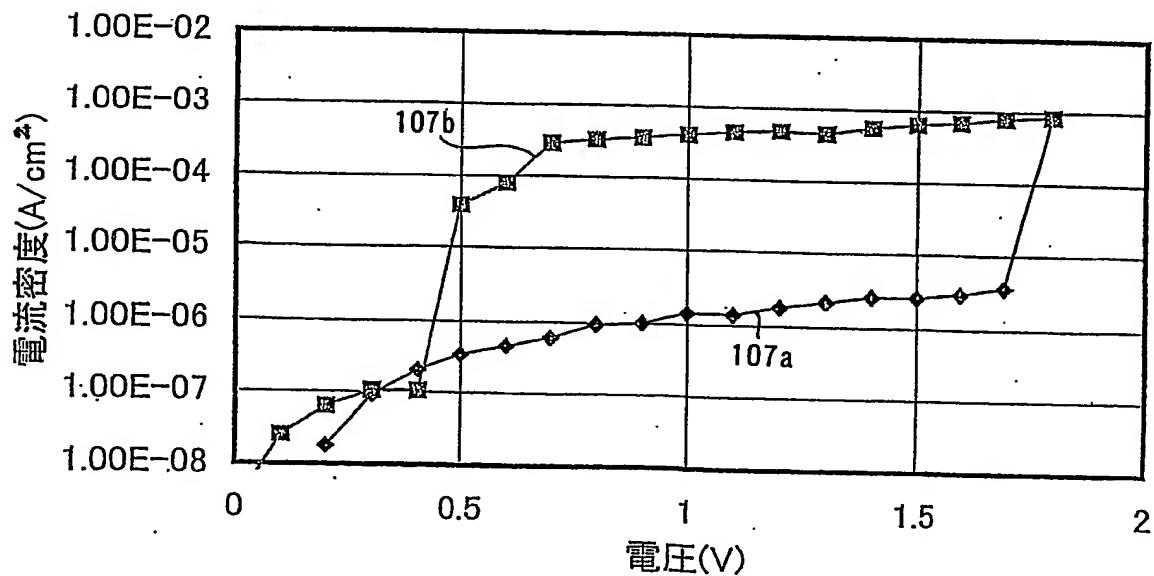


図 7



4/22

図 8

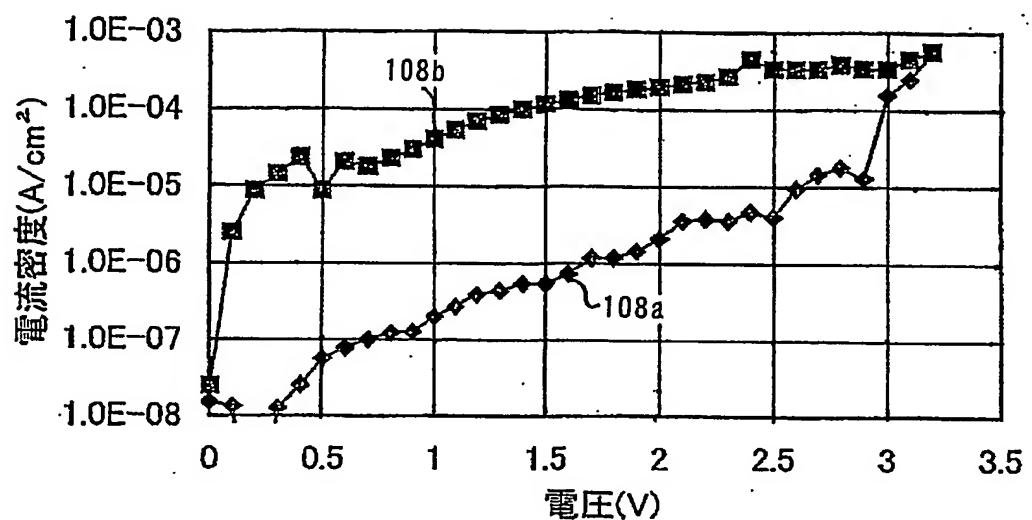
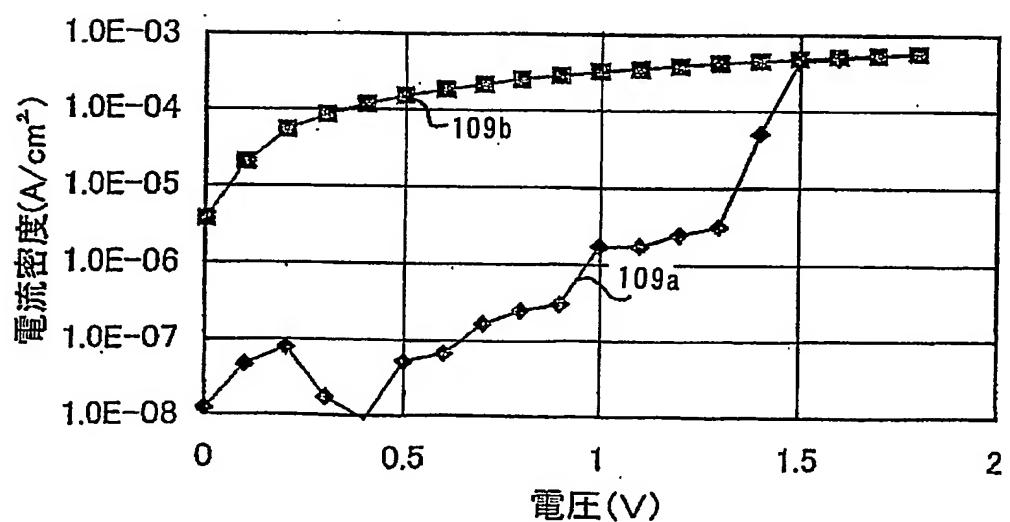


図 9



5/22

図 1 0

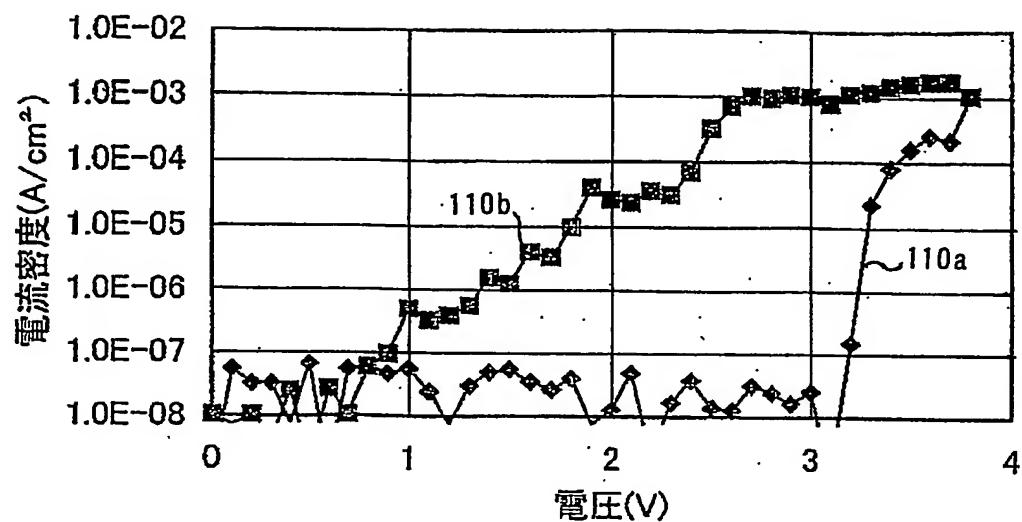
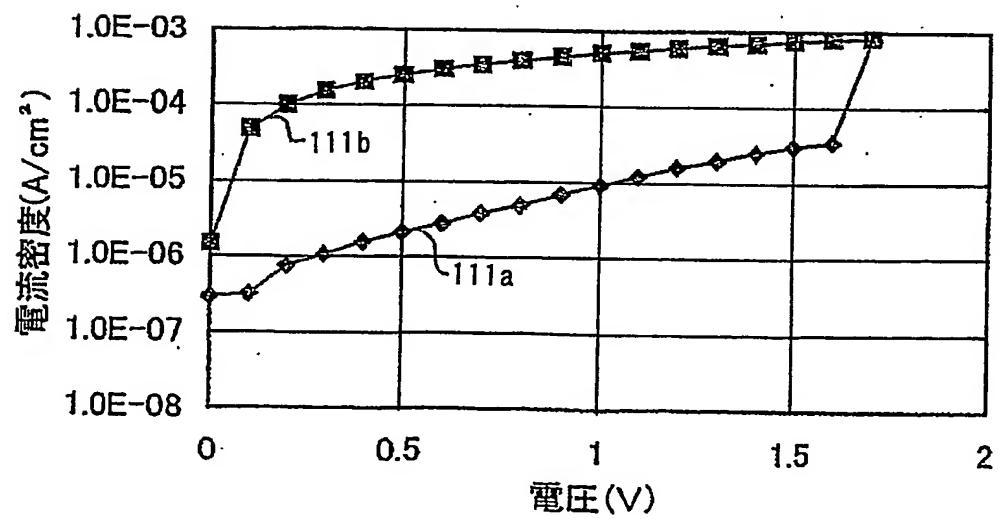


図 1 1



6/22

図 1 2

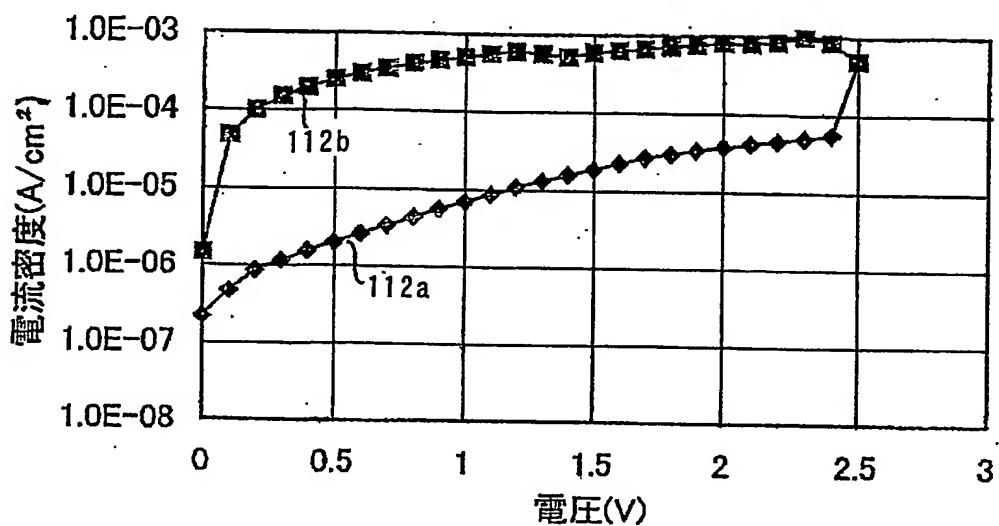
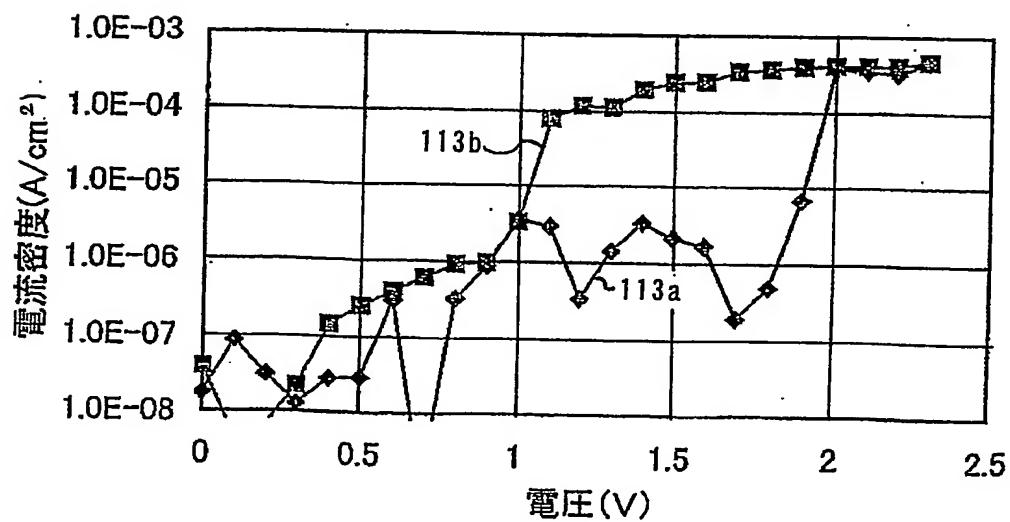


図 1 3



7/22

図 1 4

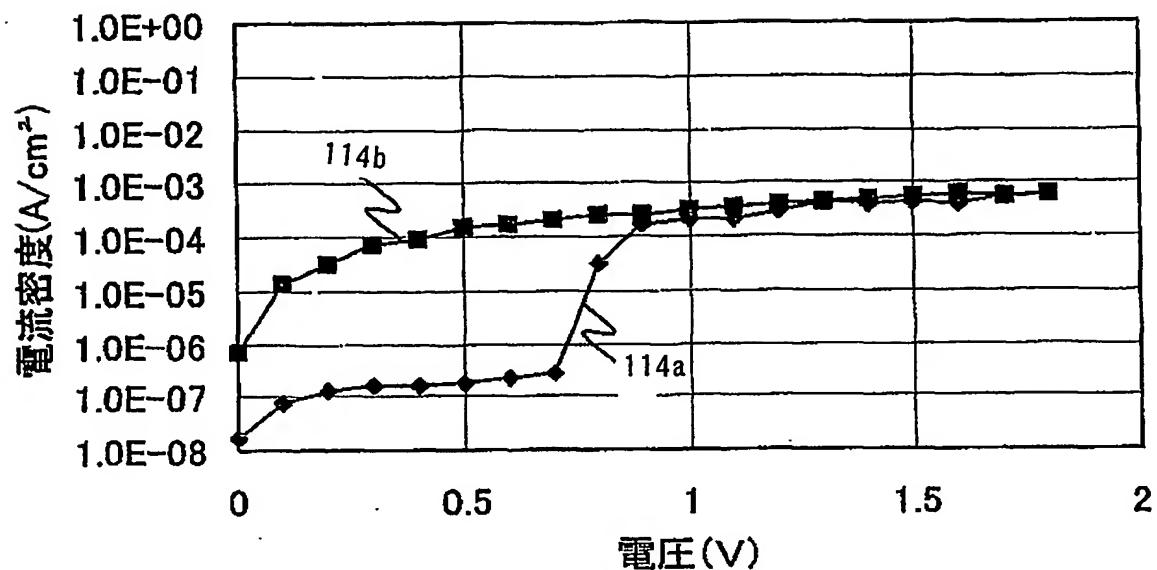
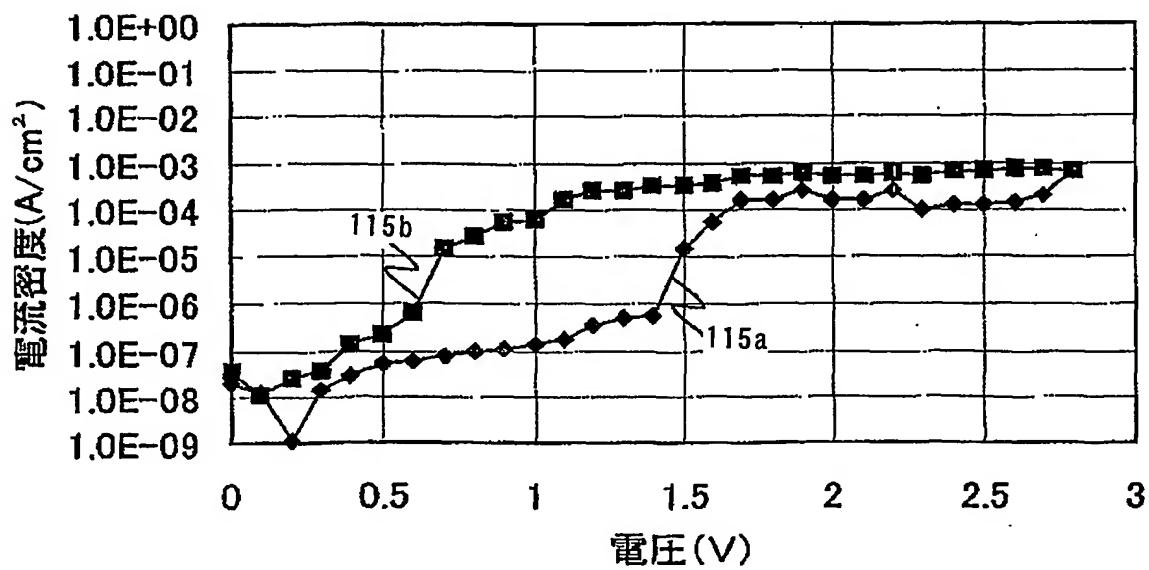


図 1 5



8/22

図 1 6

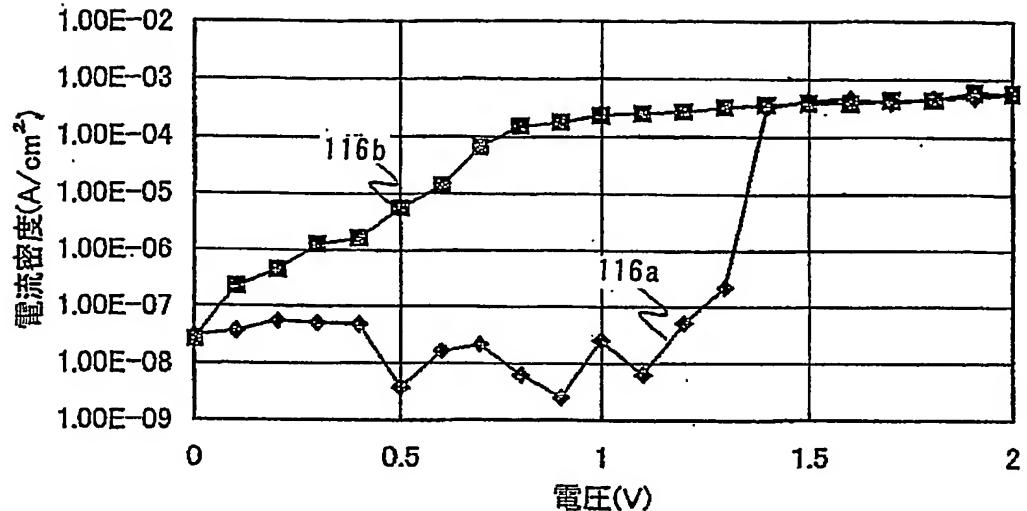
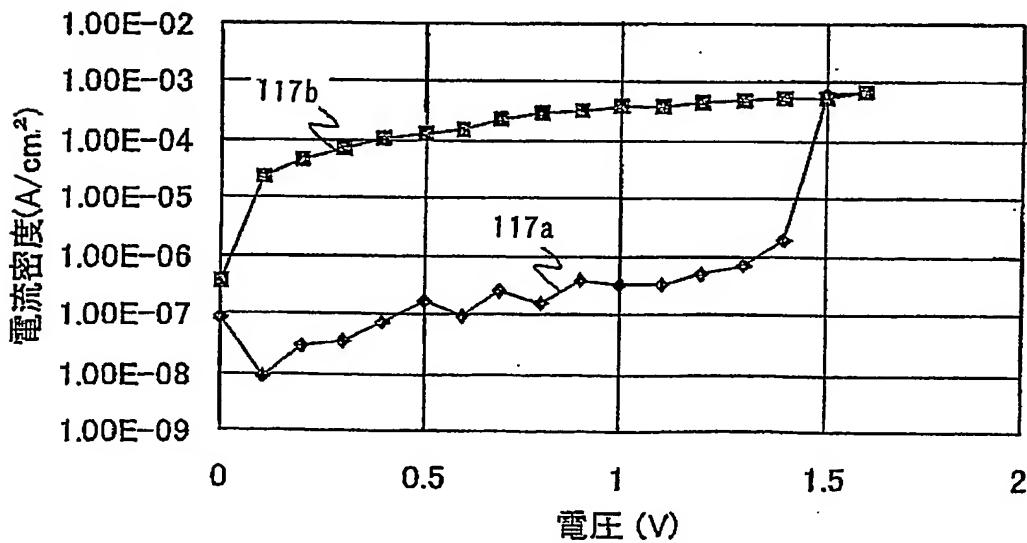
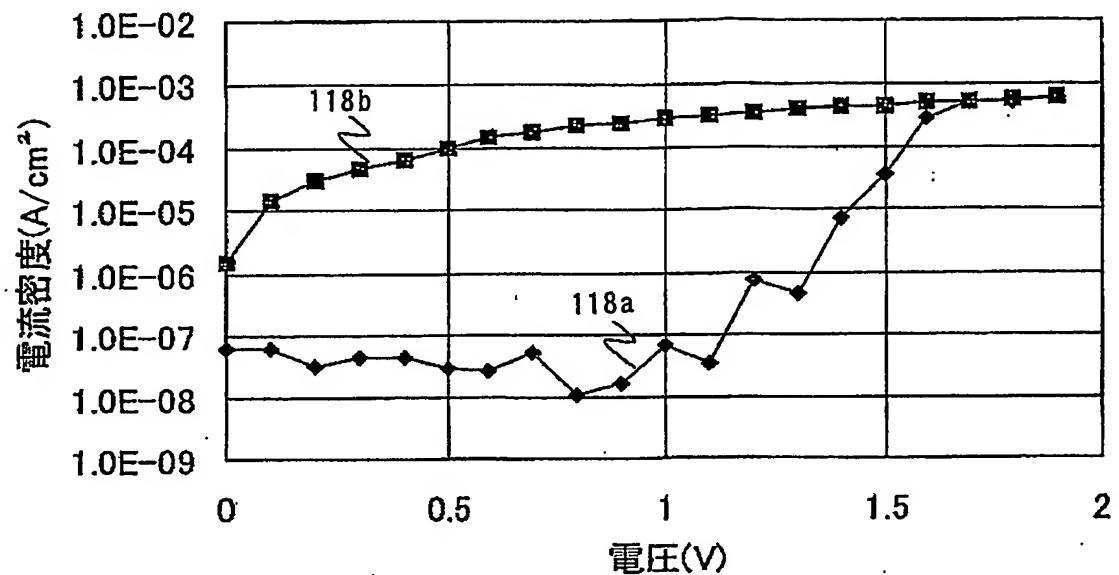


図 1 7



9/22

図 18



10/22

図 19

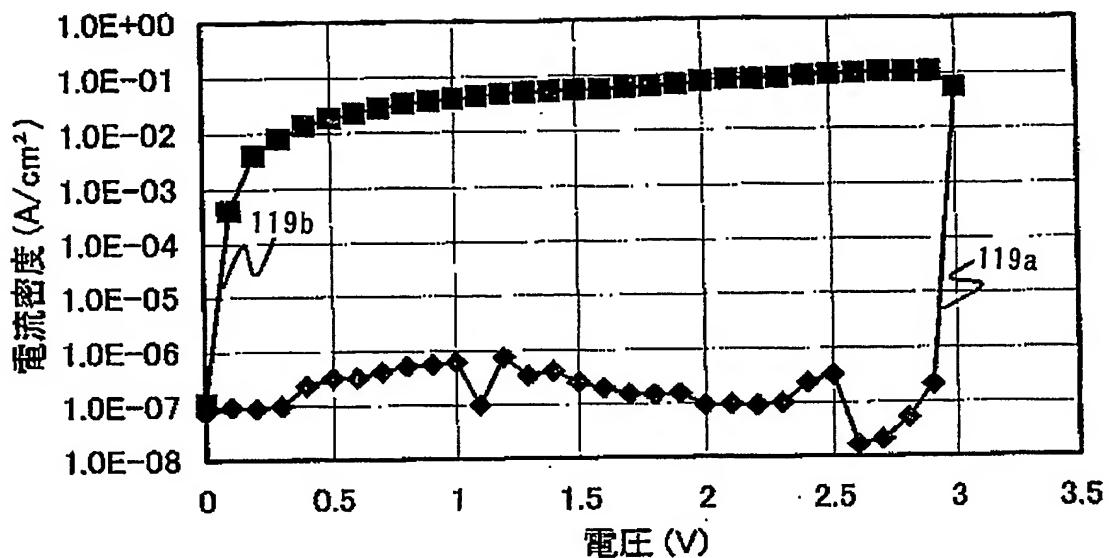


図 20

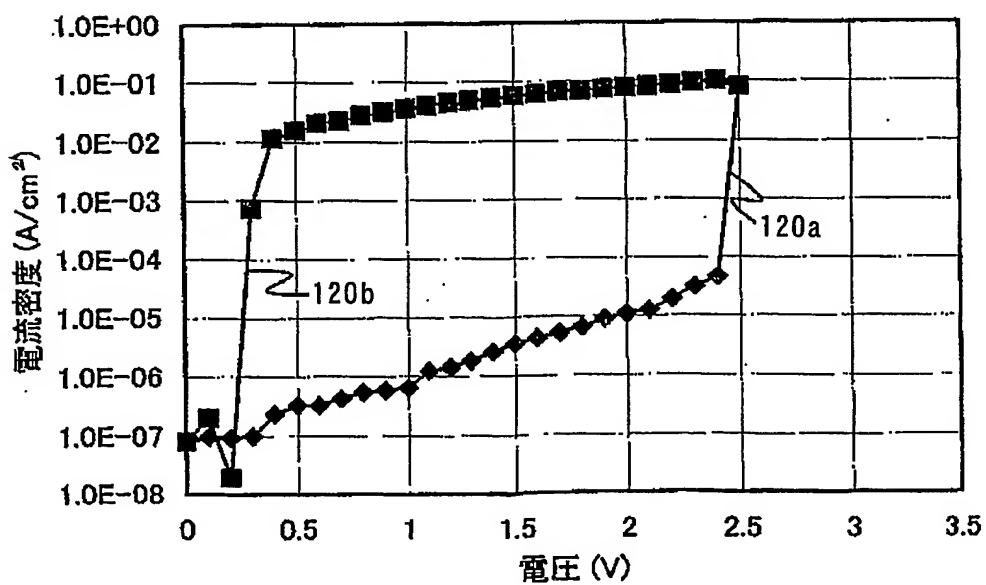


図 2 1

11/22

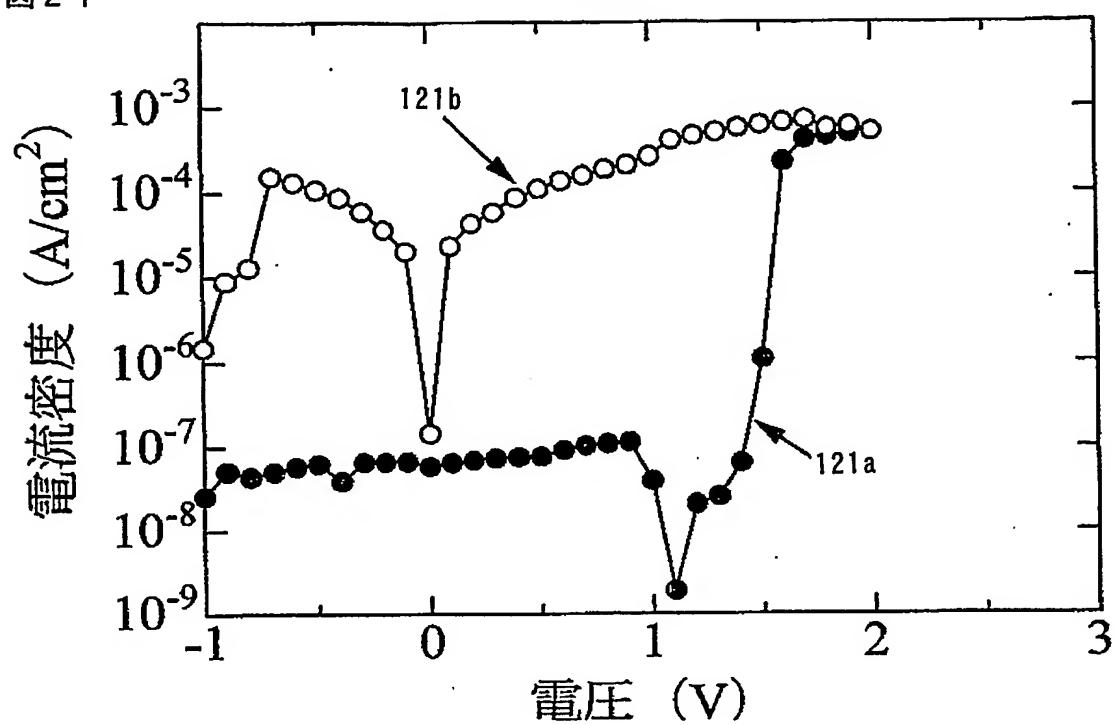
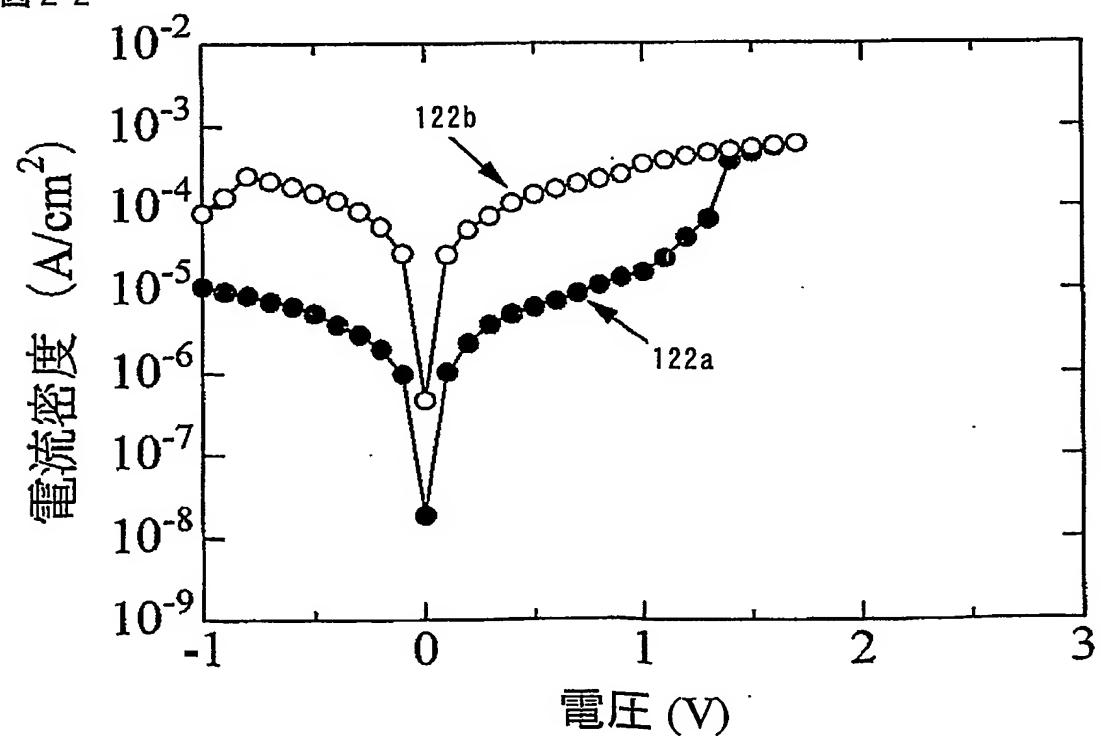


図 2 2



12/22

図 2 3

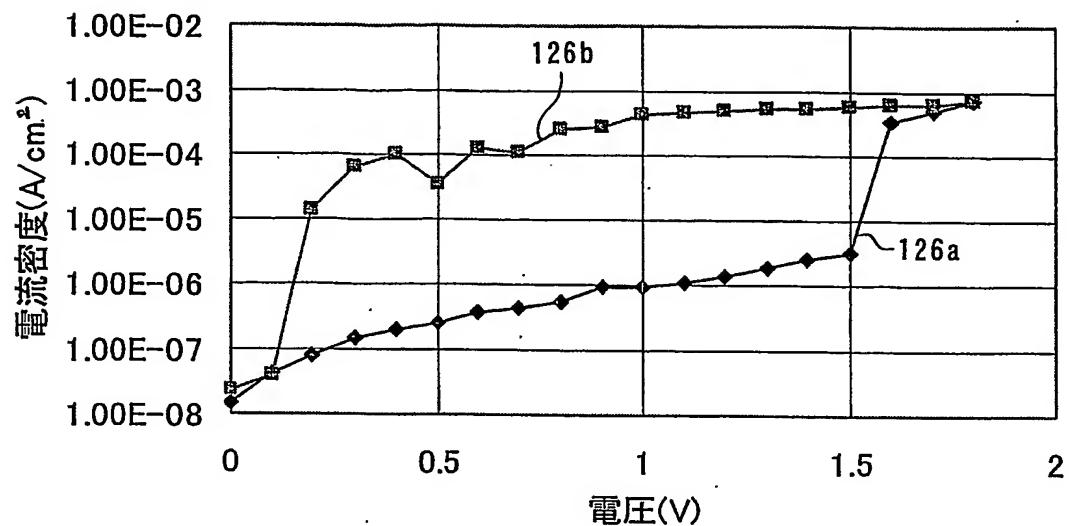


図 2 4

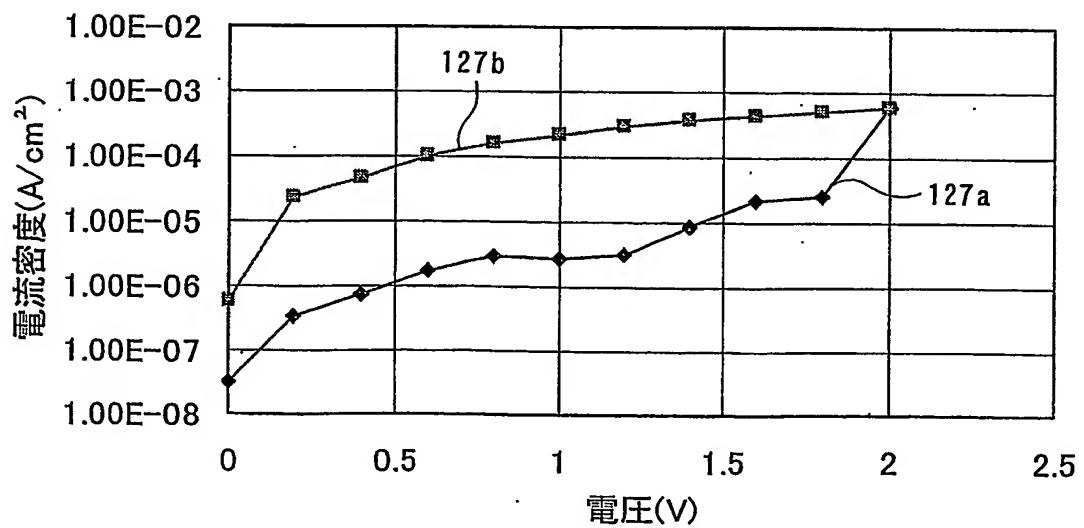


図 2 5

13/22

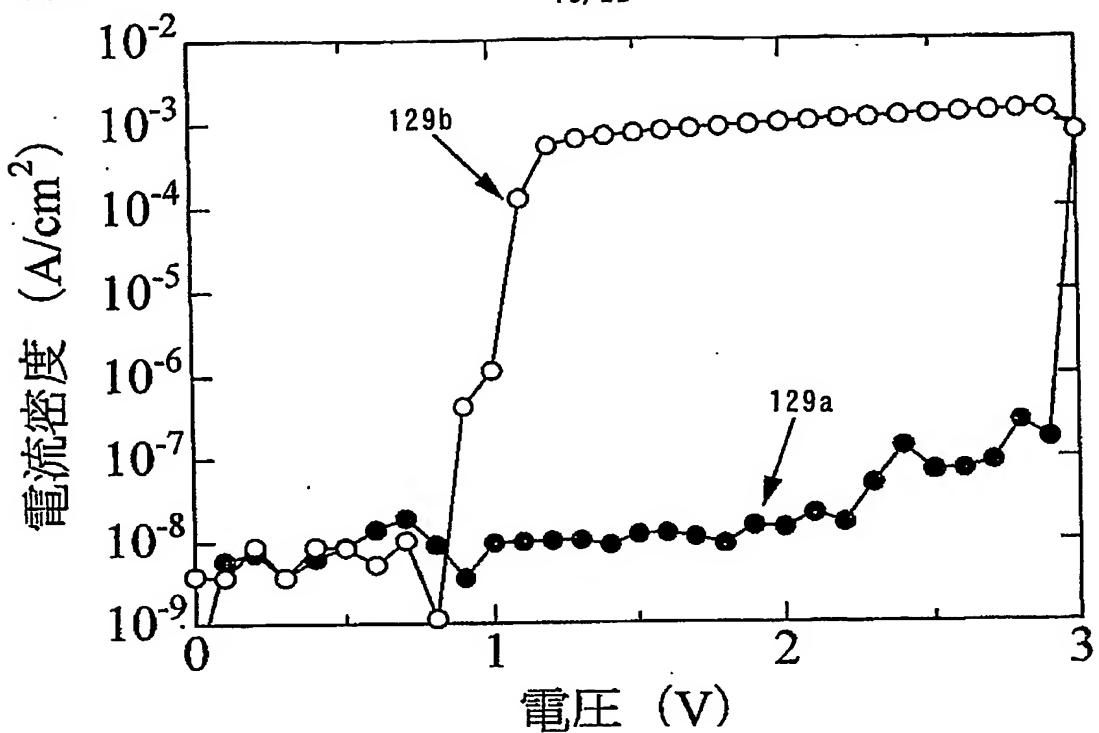


図 2 6

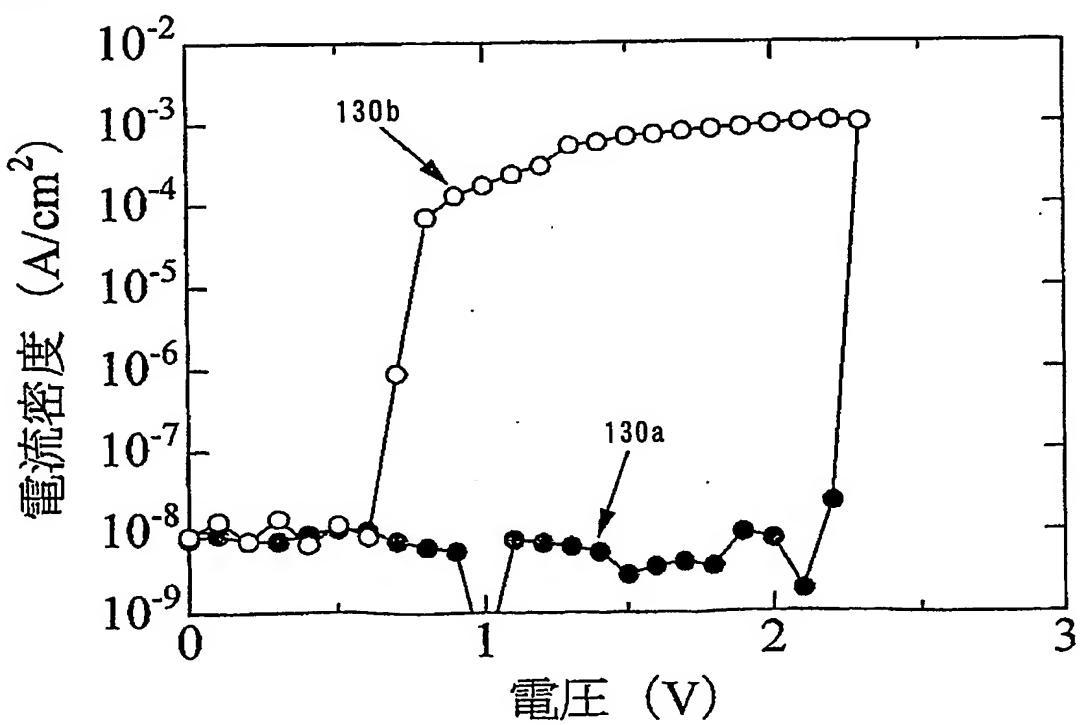


図27

14/22

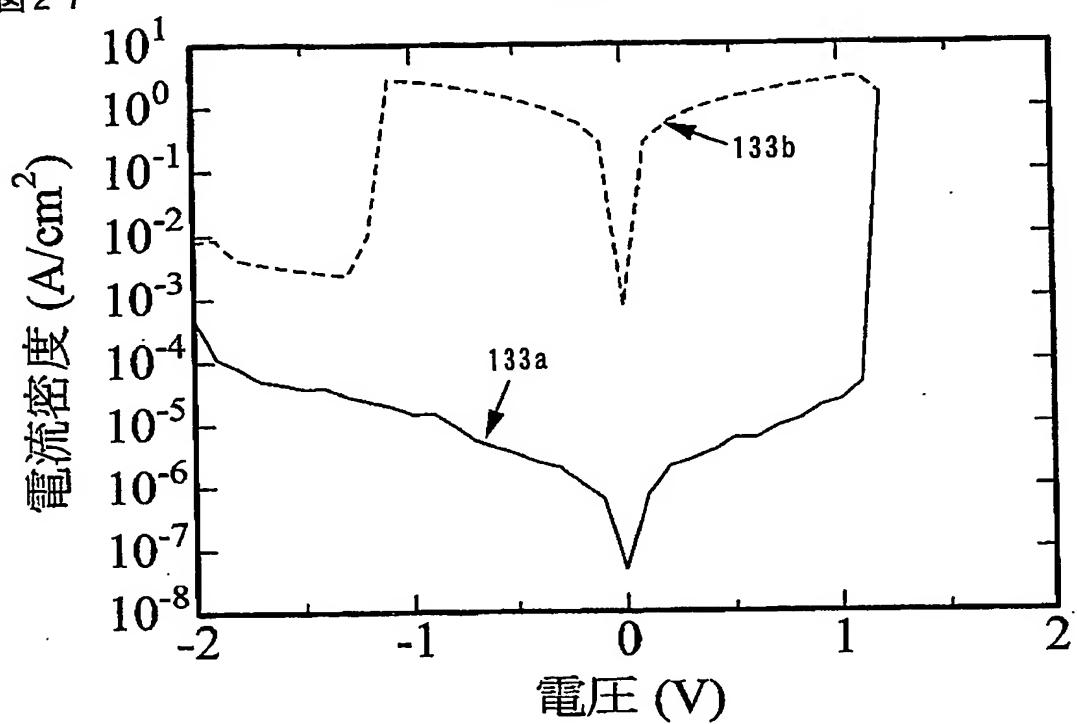
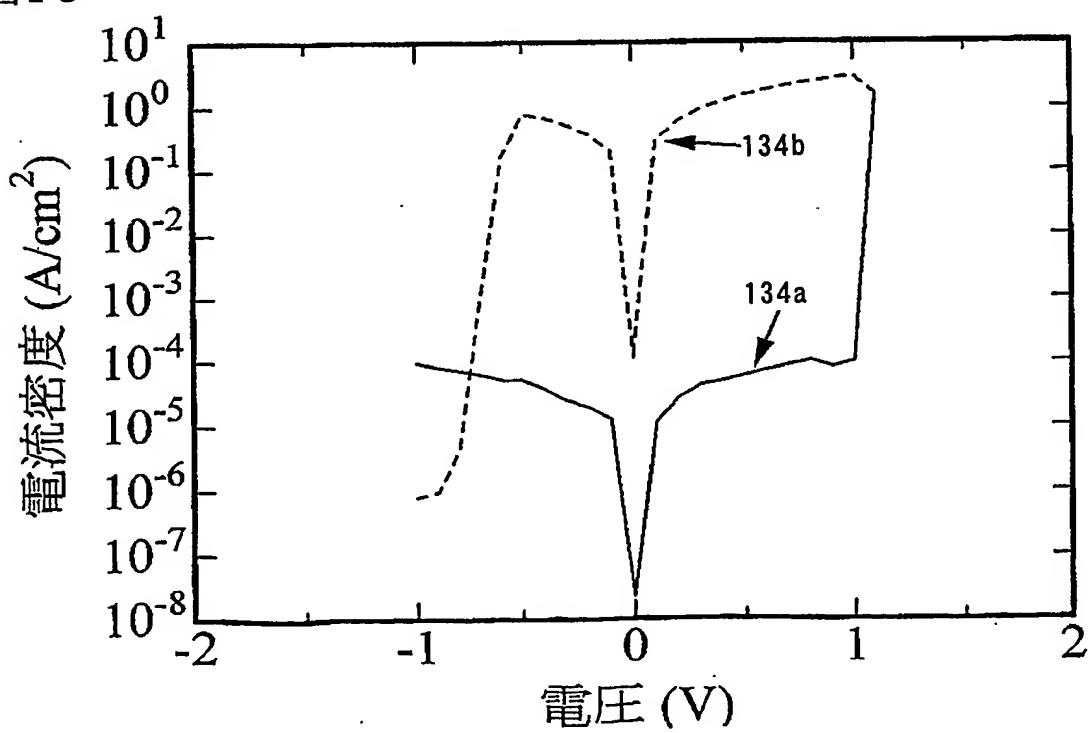


図28



15/22

図 2 9

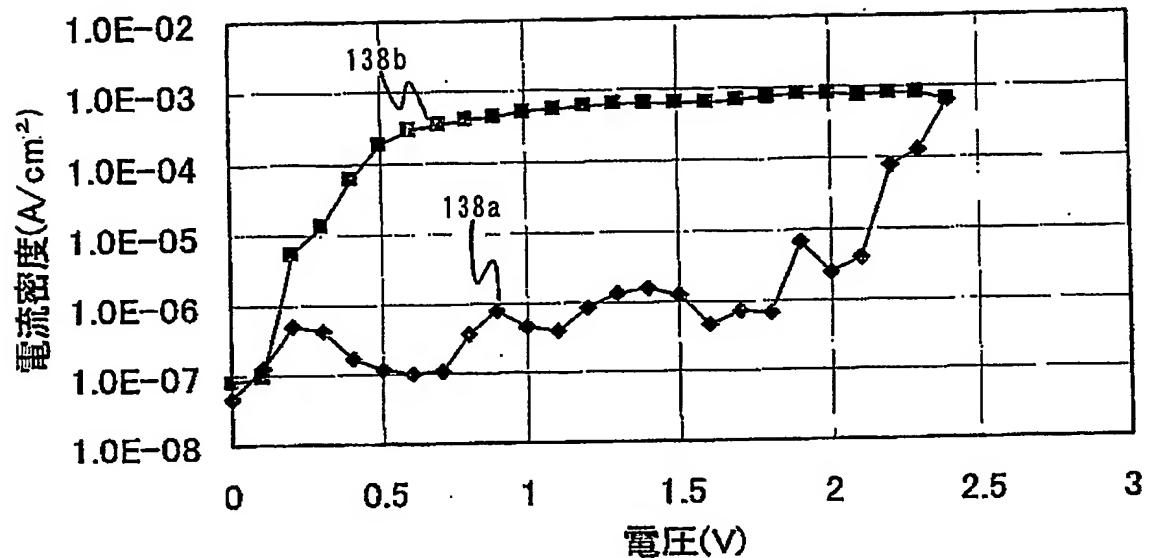
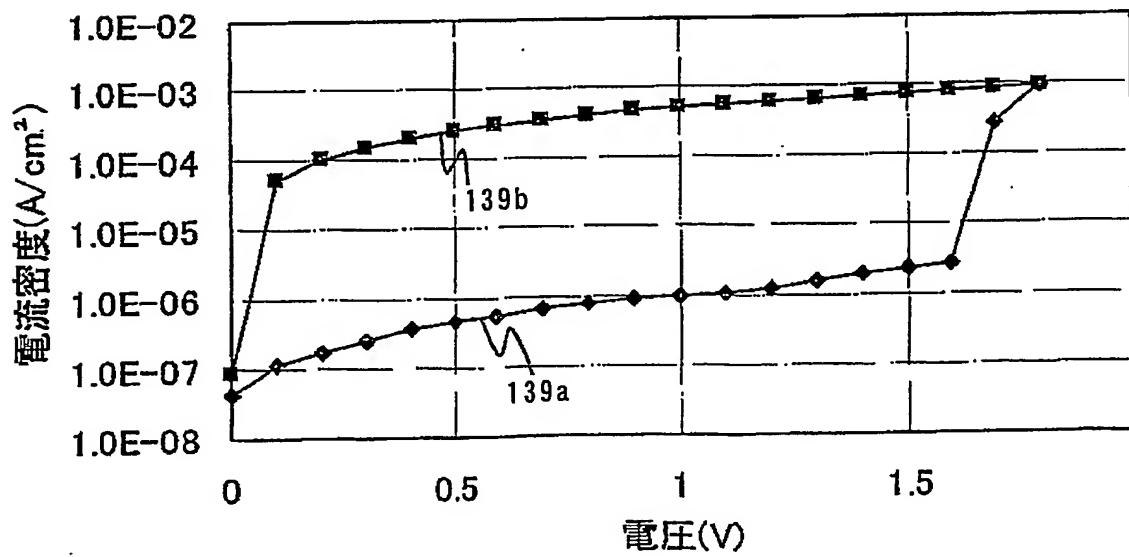


図 3 0



16/22

図 3 1

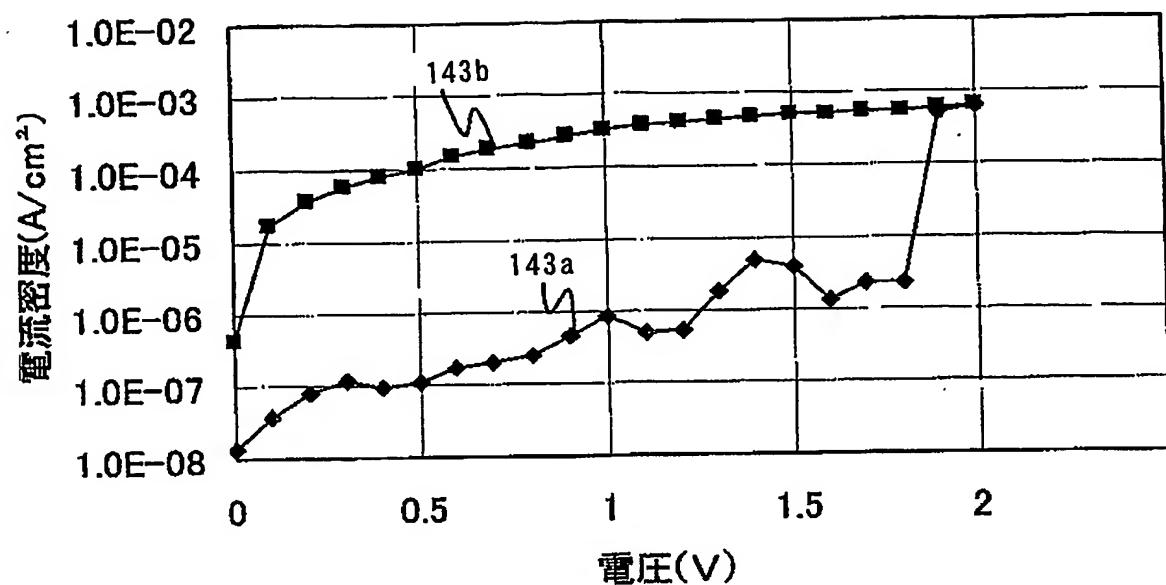
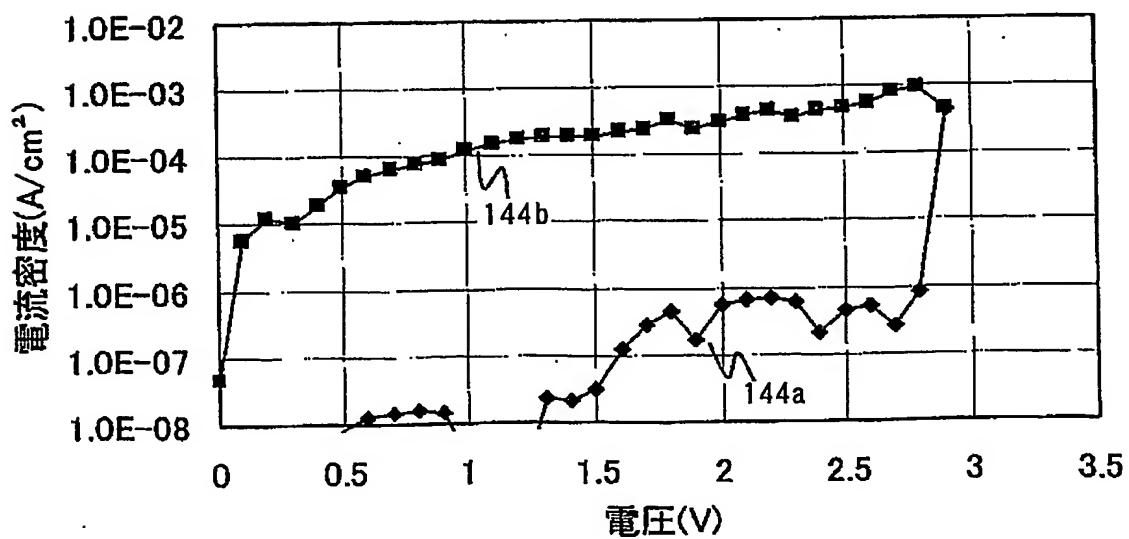


図 3 2



17/22

図 3 3

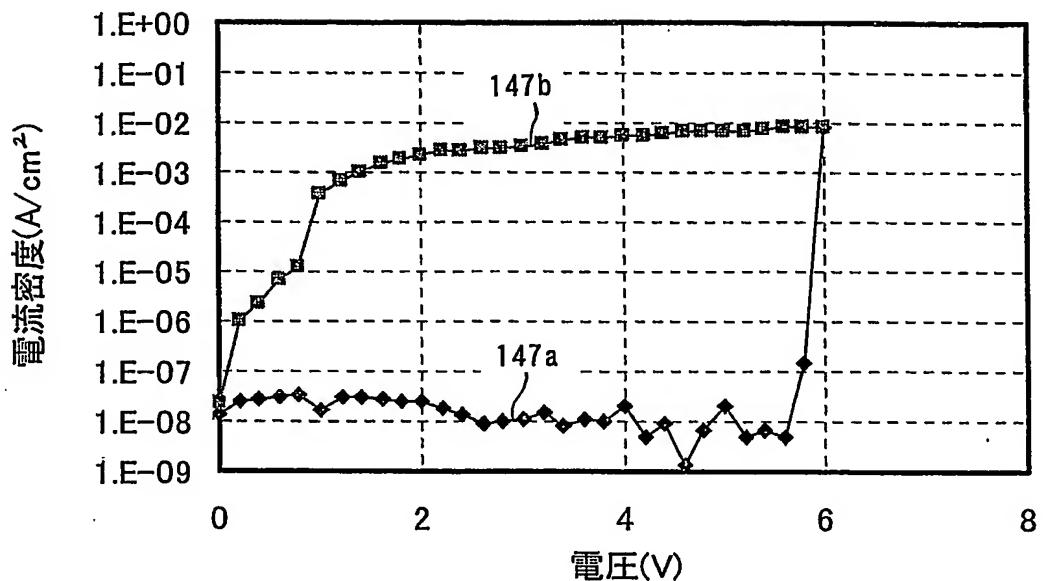
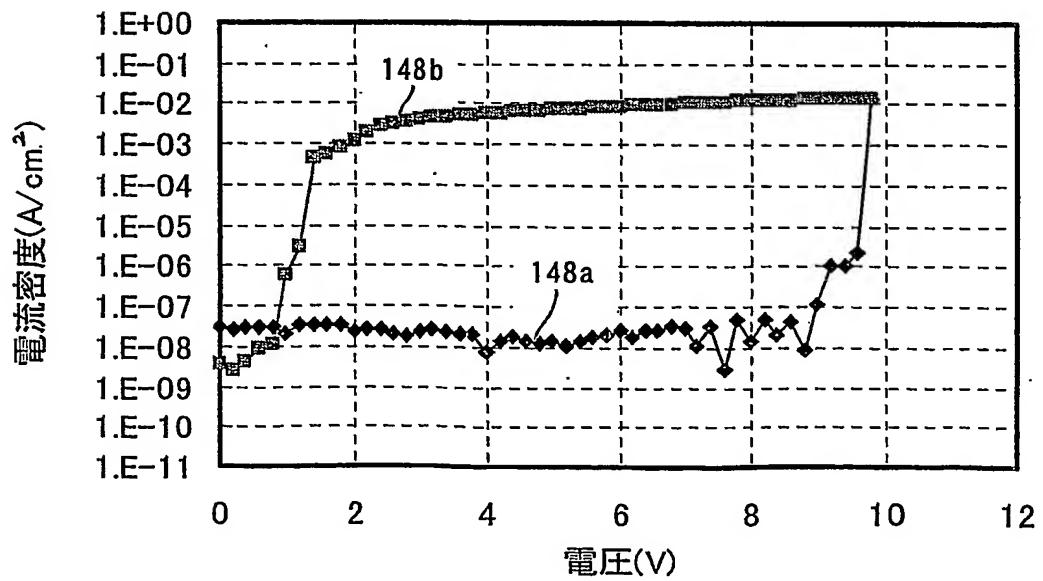


図 3 4



18/22

図 3 5

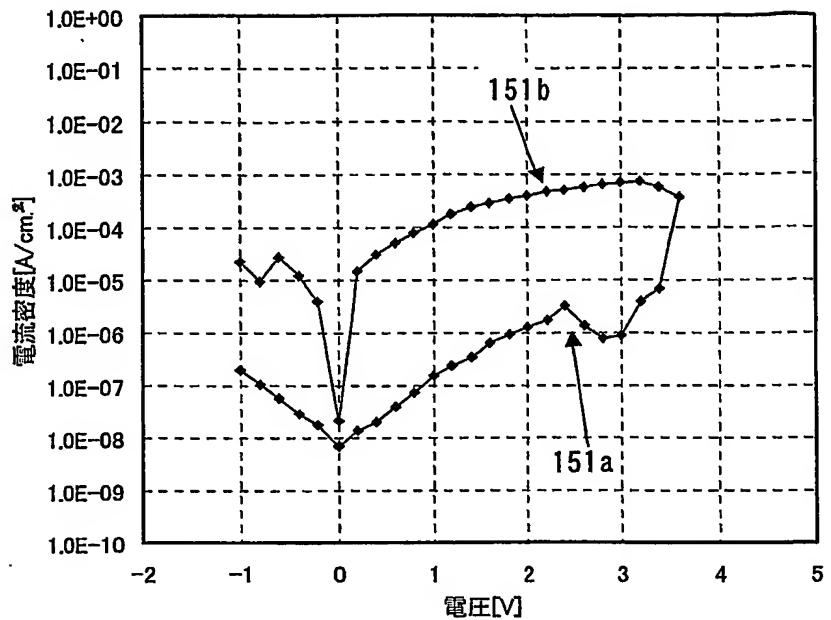
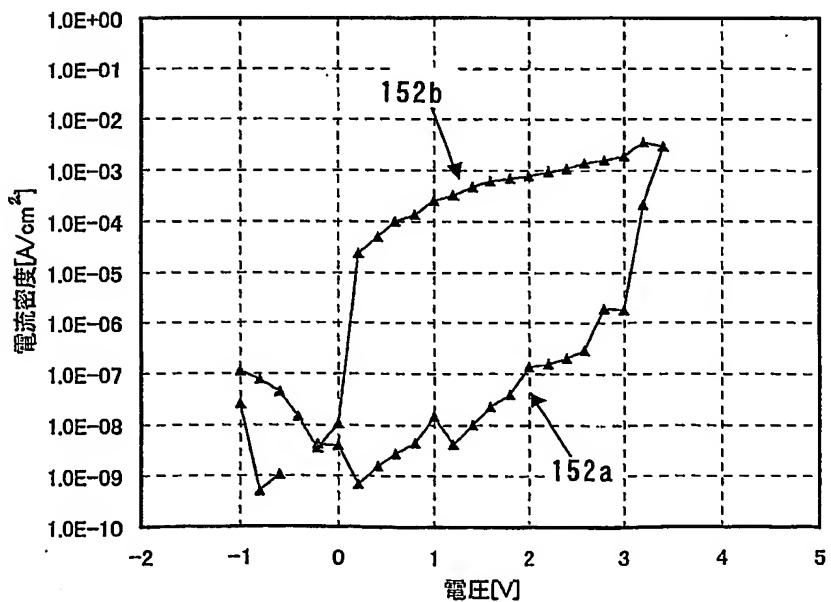


図 3 6



19/22

図 3 7

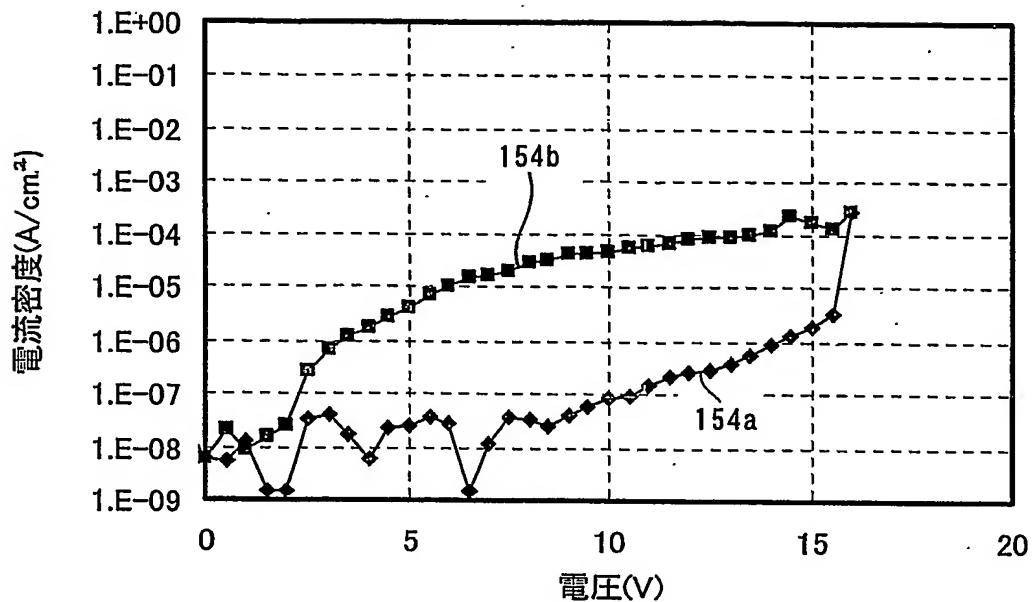


図 3 8

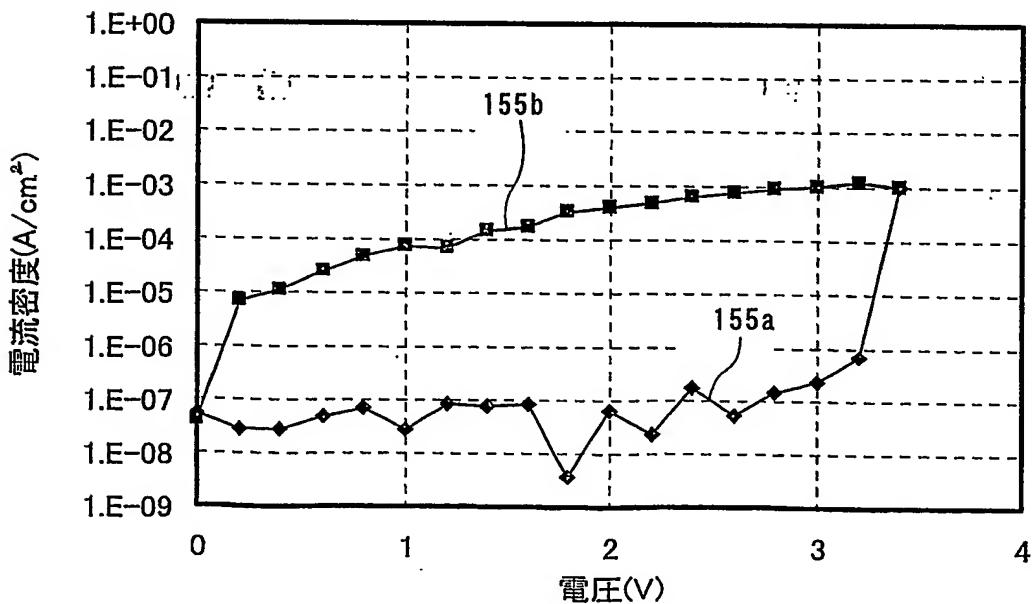


図 3 9

20/22

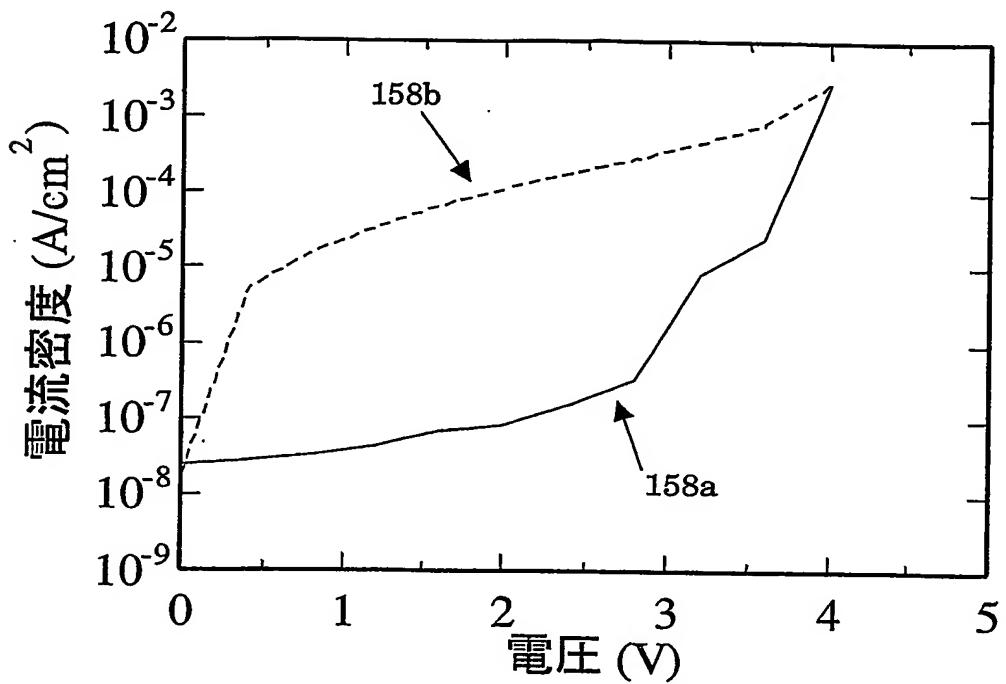
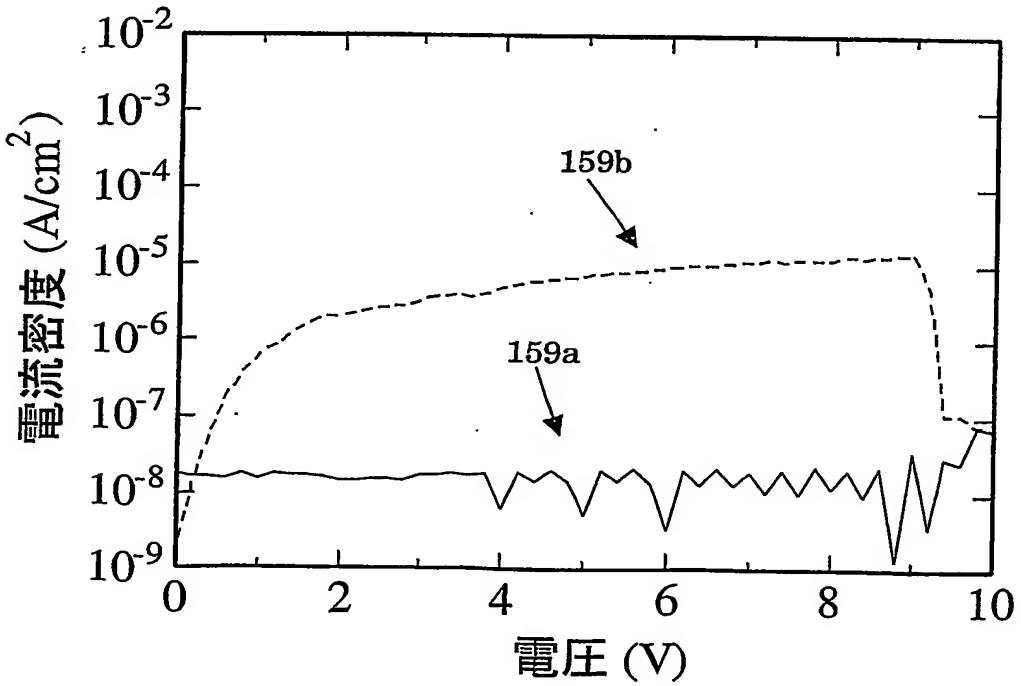
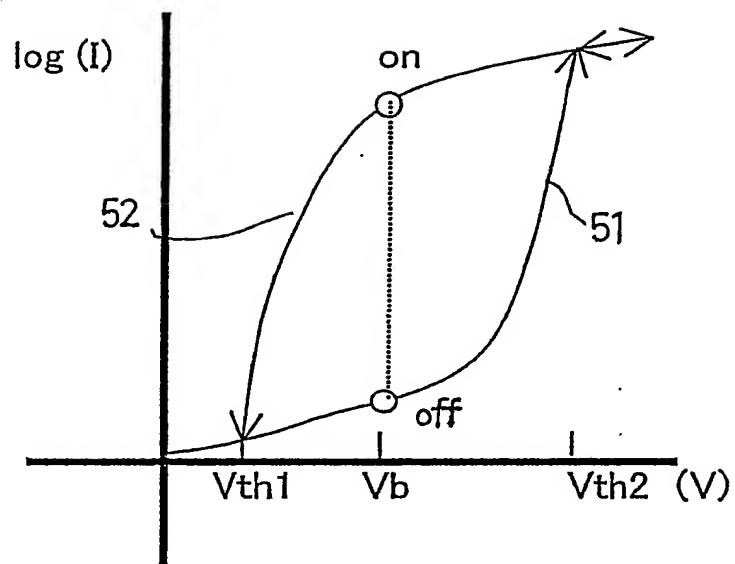


図 4 0



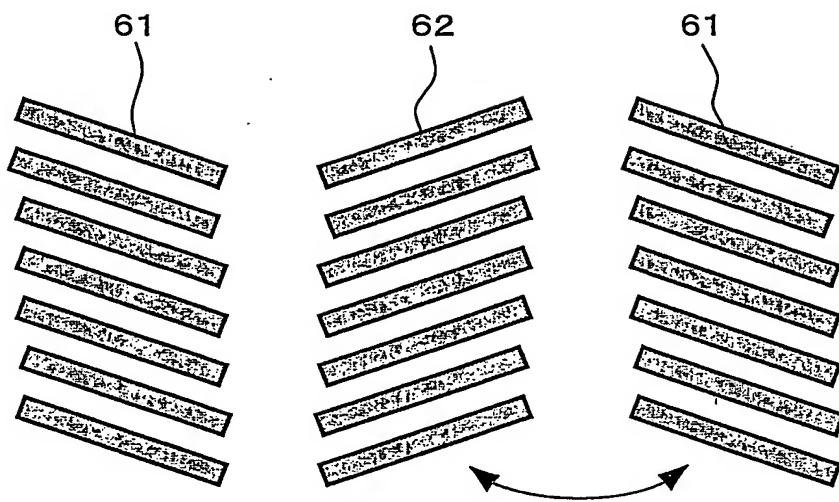
21/22

図 4 1



22/22

図 4 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08599

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L51/00, H01L29/786, H01L45/00, H01L27/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L51/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	Haruo KAWAKAMI et al. "Aminoimidazoledicarbonitrile no Denkiteki Soantei Tokusei", 2003 Nen Shunki Dai 50 Kai Oyo Butsurigaku Kankei Rengo Koenkai Koen Yokoshu, 27 March, 2003 (27.03.03), separate Vol.3, page 1340	1-19
X	WO 02/37500 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA), 10 May, 2002 (10.05.02), Full text; Figs. 1 to 17 & AU 6506801 A	1-19
X	MA, L.P. et al., 'Organic electrical bistable devices and rewritable memory cells', APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol.80, No.16, 22 April, 2002 (22.04.02), pages 2997 to 2999	1-19

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 October, 2003 (07.10.03)Date of mailing of the international search report  
21 October, 2003 (21.10.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08599

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MA, L.P. et al., 'Data storage with 0.7nm recording marks on a crystalline organic thin film by a scanning tunneling microscope', APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol.73, No.6, 10 August, 1998 (10.08.98), pages 850 to 852	1-19

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' H01L51/00, H01L29/786, H01L45/00, H01L27/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' H01L51/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	川上春雄他, アミノイミダゾールジカーボニトリルの電気的双安定特性, 2003年春季第50回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 2003. 03. 27, 第3分冊, p 1340	1-19
X	WO 02/37500 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 2002. 05. 10, 全文, 第1-17図 & AU 6506801 A	1-19

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

07. 10. 03

## 国際調査報告の発送日

21.10.03

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

宮崎 園子

4 L 9277

電話番号 03-3581-1101 内線 3498

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	MA, L. P. et al., 'Organic electrical bistable devices and rewritable memory cells', APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol. 80, No. 16, 2002. 04. 22, p2997-2999	1-19
X	MA, L. P. et al., 'Data storage with 0.7nm recording marks on a crystalline organic thin film by a scanning tunneling microscope', APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol. 73, No. 6, 1998. 08. 10, p850-852	1-19